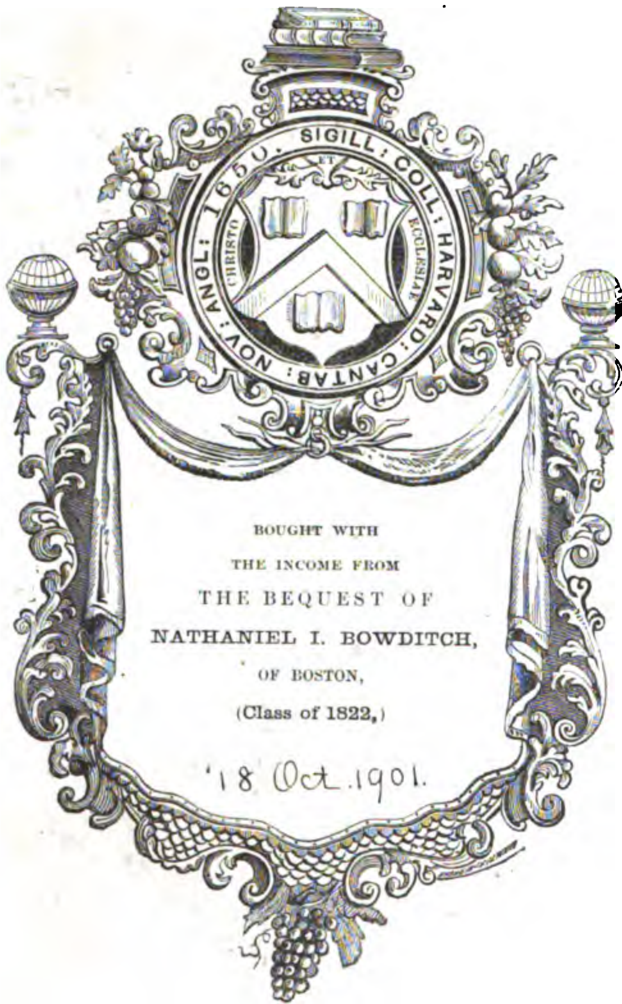



SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
18 Oct. 1901.

Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1900.

Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen,
Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Privatdoc. Dr. H. Danneel-Aachen

herausgegeben

von

Dr. W. Nernst,
o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

und

Dr. W. Borchers,
o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen,
Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie.

VII. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1901.

Vorwort.

Der vorliegende Band unseres Jahrbuches bietet einen erfreulichen Beweis für das dem Gesammtgebiete der Elektrochemie in stets höherem Maasse sich zuwendende Interesse. Auf den in den letzten Jahrzehnten geschaffenen Grundlagen der neueren Elektrochemie ist ja auch reichlicher Raum für eine fast unbeschränkte Zahl von Mitarbeitern, und es ist das Bedürfniss für ernste Mitwirkung an der Festigung und Vollendung des Baues ein steigendes geblieben.

Der Umfang des Berichtes über die rein wissenschaftlichen Fortschritte der Elektrochemie musste ganz wesentlich verstärkt werden, um den Ueberblick über die Ergebnisse des Jahres 1900 zu einem einigermaassen vollständigen zu gestalten; aber auch für den Bericht über die elektrochemische Technik, trotzdem dieser Theil eine hoffentlich zur besseren Uebersicht beitragende Vereinfachung in der Anordnung des Stoffes erfahren hat, reichte der bisherige Raum nicht aus. Die gelegentlich des Jahrhundertwechsels in Paris veranstaltete Weltausstellung bot eine selten gute Gelegenheit, ein Bild über den derzeitigen Stand der gesammten elektrochemischen Technik zu entwerfen, besonders da umfangreiche Erhebungen hierzu schon für einen Bericht an die deutsche elektrochemische Gesellschaft im Jahre 1899 von Borchers angestellt waren. Natürlich liess sich dies nur für die anorganisch-elektrochemische Technik durchführen, da sich ein Maassstab für die organisch-elektrochemischen Verfahren, welche alle als verhältnissmässig kleine Theilbetriebe von grösseren organisch-chemischen Werken aufgenommen werden,

auch nicht annähernd feststellen lässt, und Auskunft von den betheiligten Fabriken in den seltensten Fällen ertheilt wird.

Bei dem stetigen Anwachsen der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung und praktischer Erfahrung wird unsere Bitte an alle Fachgenossen immer dringender, uns durch Uebersendung von Sonderabdrücken oder Quellenangaben ihrer Arbeiten, sowie durch Beiträge zur Statistik der elektrochemischen Technik nach Möglichkeit zu unterstützen.

Göttingen und Aachen, im Juli 1901.

Die Herausgeber

Nernst. Borchers.

Inhaltsverzeichniss.

I.
Wissenschaftlicher Theil.

II.
Angewandte Elektrochemie.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Unterricht.

Studiengang. — Nachdem allen deutschen technischen Hochschulen das Recht verliehen ist, auf Grund bestimmter Voraussetzungen (Erledigung des Diplomexamens, Einreichen einer wissenschaftlichen oder technischen, selbständigen Arbeit) den Titel Dr. ing. zu verleihen (wobei Bayern dadurch seinem Partikularismus Ausdruck gegeben hat, dass es zum Unterschied von allen anderen deutschen Staaten den Kandidaten die Wahl zwischen den Titeln Dr. ing. und Dr. rer. techn. freistellt), drängt sich die Frage auf, ob der angehende Elektrochemiker sich erst nach der Diplomprüfung als solcher spezialisirt oder vorher, d. h. ob das Diplomexamen für die Elektrochemiker dasselbe sein soll, wie für den Chemiker oder ein anderes. An der technischen Hochschule zu Aachen ist in letzterem Sinne entschieden, denn es ist in dem dortigen Programm sowohl ein besonderer Stundenplan für Elektrochemiker aufgestellt worden, als auch eine besondere Diplomprüfungsordnung für dieselben gegeben worden.

Im Sinne der gleichen Ausbildung von Chemikern und Elektrochemikern spricht sich F. Förster[1] in einem Aufsatze aus: Welches ist zweckmässig die Rolle der Elektrochemie im chemischen Hochschulunterricht? Er betont mit Recht, dass für den Elektrochemiker vor allem eine gründliche Ausbildung in anorganischer Chemie nöthig ist, giebt aber der organischen Chemie insofern den Vorzug vor der Elektrotechnik, als er die Prüfung in Elektrotechnik für nicht zweckmässig erklärt. Dass die anorganische Ausbildung das bei weitem Wichtigste ist, kann nicht bezweifelt werden, wohl aber möchte Referent befürworten, eher die organische Chemie fakultativ zu machen, als die Elektrotechnik, am liebsten aber beide in den Lehrplan aufzunehmen. Verf. betont selber, dass die Elektrochemie in der organisch-chemischen Technik noch keine sehr grosse Rolle spielt; andererseits wird aber von dem Elektrochemiker, der in die anorganische Technik eintreten will, vielfach verlangt, dass er die

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 453—457 und **7**. 206—207.

elektrotechnischen Arbeiten mit übernimmt, da in den wenigsten Fabriken ausgebildete Elektrotechniker angestellt sind. Förster bemerkt, dass bei Befolgung seines Vorschlages die Elektrochemie natürlich eine Stelle in der Ausbildung des Chemikers finden müsste, indem Vorlesungen über Elektrochemie, physikalische Chemie und ein einsemestriges Praktikum von 20 Stunden die Woche gefordert werden, und im Diplomexamen die Elektrochemie ein besonderes Prüfungsfach bilden müsste.

So ziemlich den entgegengesetzten Standpunkt wie F. Förster nimmt R. Lorenz[1] in einem Vortrage: Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers ein, der zwar auch eine möglichst intensive Ausbildung in der anorganischen Chemie fordert, wozu die Errichtung anorganischer Lehrstühle auf allen deutschen Hochschulen der dringlichste Schritt wäre, im Uebrigen aber dem elektrochemischen Unterricht eine vom bisher üblichen chemischen Unterricht wesentlich verschiedene Gestaltung geben will. Für das in der Mathematik zu Fordernde schlägt er das bekannte Mathematikbuch von Nernst und Schönflies[2] als Norm vor, die Ausbildung in der Physik soll eine allgemeine und nicht etwa auf die speziellen Bedürfnisse der Elektrochemiker zugeschnittene sein, für die Chemie wird eine besonders gründliche analytische Ausbildung gefordert, Mineralogie, Krystallographie und Geologie werden als Nebenfächer vorgeschlagen, und schliesslich wird noch ein besonderer Werth auf den Unterricht in Mechanik und Maschinenlehre, in technischem Zeichnen und in den Grundlagen der Elektrotechnik gelegt. — Das Programm des Verf. scheint dem Ref. für die an den technischen Hochschulen als Norm angesetzte Studienzeit bis zum Diplomexamen, 8 Semester, etwas reichhaltig zu sein, besonders aber für die Universitätsstudenten, die ja schon nach 6 Semestern ihr Doktorexamen machen dürfen. Bei Befolgung der Vorschläge des Verf. wäre es nöthig, die vom Chemiker und auch vom Elektrochemiker geforderte Ausbildungszeit auf mindestens 10 Semester zu erhöhen, was übrigens kein Fehler wäre.

Laboratoriumsbeschreibungen. — Auf der Weltausstellung zu Paris war von dem Göttinger Institut für Elektrochemie ein elektrochemischer Arbeitsplatz ausgestellt; der Aussteller wurde als Mitarbeiter des Ministeriums mit der für Mitarbeiter höchsten Auszeichnung, der goldenen Medaille, bedacht.[3]

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 201—207.

2) Jahrb. **5**. 6 (1898).

3) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 246—251.

Die ebenfalls ausgestellten Verfahren und Apparate des Laboratoriums von Moissan standen hors concours, da der Aussteller Mitglied der Jury war, was dem Grand Prix gleichwerthig ist.

Die Starkstromanlage im Elektrochemischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums in Zürich beschreibt R. Lorenz[1] an der Hand einiger Photogramme und schematischer Figuren. Das Laboratorium wird von drei von Akkumulatoren gespeisten Leitungssystemen durchzogen, von 2—4, 4—8 und 12 bis 24 Volt. Ferner ist es an das städtische Wechselstromnetz von 2000 Volt durch Kabel, die 40 Amp. ertragen, angeschlossen, so dass hier 80 Kilowattstunden zur Verfügung stehen. Dieselben werden einem Transformator zugeführt, der nach Belieben auf Sekundärspannungen von 12,5, 25, 37,5 und 50 Volt geschaltet werden kann. Es stehen nach Wunsch zur Verfügung: 600 Amp. bei 50 Volt, 800 Amp. bei 37,5 Volt, 1250 Amp. bei 25 Volt und 2500 Amp. bei 12,5 Volt; zudem kann man den Transformator dauernd um 10 %, für kurze Zeit auch um 50 % mehr belasten. Man vergleiche diese Anlage mit denjenigen unserer deutschen Hochschulen. Wie mancher deutsche Laboratoriumsvorstand würde über die Hälfte hocherfreut sein!

In einer Notiz von F. Klingelfuss[2] über Schalttafeln für elektrolytische Laboratorien zum Anschluss an Gleichstromlichtleitungen bietet die Beschreibung des Schaltbrettes nichts Neues, wohl aber ist die Anordnung der Stromverzweigung sehr praktisch, wenn auch die erste Anlage derselben nicht billig ist. Die Lichtleitung ist durch eine Glühlampe und eine Akkumulatorenbatterie kurzgeschlossen und von der Akkumulatorenbatterie, die immer im Zustande der Ladung ist, wenn das Licht brennt, können die gewünschten Spannungen entnommen werden. Man kann ihr dann grössere Strommengen entnehmen, ohne einen Spannungsabfall befürchten zu müssen. Diese Anordnung hat sich übrigens seit Jahren im Institut für Elektrochemie in Göttingen sehr gut bewährt.

In Giessen ist am 19. Februar das neue Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie eingeweiht worden. K. Elbs beschreibt in einer Notiz: Das physikalisch-chemische Laboratorium der grossherzoglich-hessischen Landes-Universität Giessen[3] den Bauplan und die Stromvertheilung durch das Institut. An allen

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 357—364. Als Broschüre mit ergänzenden Bemerkungen bei Knapp, Halle 1901, erschienen.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 382.

3) Ib. **6**. 525—530.

Abzügen und Arbeitsplätzen sind Schaltungen von 4, 6, 8, 10, 14 und 18 Volt (höchste Belastung 25 Amp.) angebracht, ferner in einigen Räumen Zapfstellen für 18 Volt 200 Amp., 70 Volt 25 Amp., 70 Volt 100 Amp.

Bücherschau. — Das Berichtsjahr hat eine grosse Anzahl für die Elektrochemie wichtiger Bücher aufzuweisen.

Ein Vortrag von W. Bernbach, Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwerthung bei den neueren Theorieen der galvanischen Elemente und Akkumulatoren,[1] soll Chemikern, denen die Gelegenheit fehlt, die theoretische Chemie eingehend zu studiren, durch mehr plausible als exakte Darstellung einen Einblick in die neuen Theorieen der Elektrochemie verschaffen.

Die für die elektrochemische Energetik so wichtigen und grundlegenden Arbeiten von J. H. van't Hoff über die Anwendung der Gasgesetze auf wässerige Lösungen, d. h. über die osmotische Theorie der Lösungen sind durch G. Bredig übersetzt und für die Ostwaldsche Sammlung der Klassiker der exakten Wissenschaften (Nr. 110)[2] unter dem Titel: Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten gasförmigen oder gelösten Zustand neu herausgegeben worden; es ist dies mit um so grösserer Freude zu begrüssen, als die Arbeiten bisher nicht leicht zugänglich waren, ihr gründliches Studium aber dem Elektrochemiker nicht genug empfohlen werden kann.

Den französischen Forschern, die den neueren Theorieen der Lösungen, der Dissociationstheorie von Arrhenius, der Anwendung der Gasgesetze auf verdünnte Lösungen nach van't Hoff, sowie den neueren osmotischen wie thermodynamischen Theorieen der Stromerzeugung nach Nernst resp. Gibbs-Helmholtz bisher zum grossen Theil skeptisch oder auch direkt ablehnend gegenüberstehen, was bei der Begabung unserer westlichen Nachbarn für exakte Naturforschung wohl hauptsächlich der Unkenntniss der einschlägigen Litteratur zuzuschreiben ist, sucht A. Hollard den Weg, den die deutsche Forschung neuerdings mit Erfolg auf diesem Gebiete gegangen ist, durch das Buch: La théorie des ions et l'électrolyse nahe zu bringen.[3] Im Allgemeinen ist die Darstellung hübsch und exakt, wenn sich auch einige Versehen eingeschlichen haben. Vor einem grossen Irrthum, der die Herleitung der osmotischen Theorie betrifft, muss gewarnt

1) Verlag von O. Wigand, Leipzig.
2) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
3) Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris.

werden, weil er recht bedenklich ist und zu grossen Missverständnissen führen kann. Bei der Besprechung der Thomson'schen Regel wird derselbe Fehler, der ihr anhaftet, nämlich die Nichtberücksichtigung der Entropie, auch der Nernst'schen Formel zugeschrieben und letztere in die Formel

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{\text{Lösungstension}}{\text{osmot. Druck}} + T\frac{dE}{dT}$$

verbalhornisirt. Der Irrthum ist um so bedenklicher, als dadurch die ganze Ableitung der Nernst'schen Theorie den Eindruck des Unverstandenen erhält, da doch die Berechnung aus den Gasgesetzen direkt nur zu einem Ausdruck für die Arbeitsfähigkeit, die freie Energie, nicht zur Gesammtenergie führen kann.

Denselben Zweck, den das Buch von Hollard für Frankreich verfolgt, verfolgt ein Buch von H. C. Jones, The Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications[1] für das englisch sprechende Publikum. Eine Wiedergabe der Kapitelüberschriften wird am besten über den Inhalt und Zweck des Buches orientiren: 1. Die frühere physikalische Chemie. 2. Der Ursprung der Theorie der elektrolytischen Dissociation. 3. Beweise für die Theorie der elektrolytischen Dissociation. 4. Einige Anwendungen der elektrolytischen Dissociationstheorie. Man sieht, dass ein unzweifelhaft richtiger Gedanke den Verf. bei der Abfassung des Werkes geleitet hat, nämlich dass die geschichtliche Darstellung der Erkenntniss einer theoretischen Wahrheit am besten geeignet ist, den Lernenden mit derselben bekannt zu machen und ihm zu der Fähigkeit zu verhelfen, auf der Wahrheit weiterbauend, in das Unbekannte vorzudringen. Die Abfassung ist durchweg klar, zahlreiche Zahlenbeispiele und Tabellen sind zur Erleichterung des Verständnisses zusammengetragen, so dass das Buch auch als Nachschlagebuch empfohlen werden kann.

Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften sind im Berichtsjahre ausser durch die oben S. 6 genannte, durch zwei für die Geschichte der Elektrochemie wichtige Neuausgaben erweitert worden, und zwar Nr. 114: Ueber die thierische Elektricität, Briefe von Alessandro Volta 1792, und Nr. 118: Galvanismus und Entdeckung des Säulenapparates, Briefe von demselben an Gren und Banks 1798—1800, herausgegeben von A. J. von Oettingen.[2] Die grosse Entdeckung Galvani's ist bekanntlich von Volta aus der physiologischen Schale herausgeschält worden und durch seine uner-

1) Verlag von The Macmillan Co., New York und London 1900.
2) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.

müdliche und geniale Bearbeitung, durch das Umpflanzen vom physiologischen auf den physikalischen Boden zu dem gemacht worden, als was wir sie heute bewundern, zu der folgenreichsten Entdeckung der letzten Jahrhunderte. Volta hat diesen Prozess in sich selbst mit durchgemacht, er stand zuerst ganz auf dem Boden Galvani's Ansichten, dass man es hier mit einer rein physiologischen Erscheinung zu thun habe, um nach und nach in rastloser Experimentalarbeit bis zu der Erfindung seiner Säule geführt zu werden. Man kann sich kaum etwas Interessanteres und Lehrreicheres denken, als diesen Umschwung chronologisch an den Aufzeichnungen Volta's zu verfolgen, und dann weiter zu verfolgen, wie derselbe grosse Forscher sich in einen der verhängnissvollsten Irrthümer hineinarbeitet, die es auf dem Gebiete der Elektricität gegeben hat, ein Irrthum, der durch Volta's Einfluss so tief Wurzel in der wissenschaftlichen Welt fasste, dass es der Arbeit von einem halben Jahrhundert bedurfte, um ihn unschädlich zu machen. Volta ist der Begründer der Kontakttheorie, die den Sitz der elektromotorischen Kraft an die Berührungsstelle der Metalle untereinander verlegt, und er hat an dieser Theorie mit einem gewissen Eigensinn festgehalten, wenn auch in seinen letzten Arbeiten stellenweise der Gedanke durchklingt, dass er sich geirrt haben könnte; aber ausgesprochen hat er diesen Gedanken nicht. Volta hat seine geistige Arbeit nach damaliger Sitte in Briefen an Zeitgenossen niedergelegt, die zwar den Vortheil der Lebendigkeit der Darstellung, dafür aber den Nachtheil litterarischer Verstreuung und der Unübersichtlichkeit haben. Dass sie in dem vorliegenden Bande gesammelt und dadurch leichter zugänglich gemacht sind, ist mit Freude zu begrüssen.

Die Geschichte der Elektrochemie betrifft ein Buch von S. P. Thompson, Michael Faraday's Leben und Wirken,[1] das neben einer Schilderung der wissenschaftlichen Arbeiten (es sind viele bisher noch nicht veröffentlichte Laboratoriumsnotizen Faradays mitgetheilt) eine warmherzig geschriebene Würdigung des vorbildlichen Gemüths- und Geisteslebens des grossen Mannes enthält.

Die Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie von K. Arndt[2] enthalten in 88 Paragraphen in kurzer präciser Form die wichtigeren Grund- und Lehrsätze der physikalischen Chemie in einer für Chemiker sehr sachgemässen Auswahl.

---

1) Deutsche Uebersetzung von A. Schütte und H. Danneel. Verlag von W. Knapp, Halle (Saale).

2) Verlag von Mayer und Müller, Berlin.

Für physikalische Chemiker und Elektrochemiker hätte das Büchlein noch etwas umfassender sein müssen.

Die theoretische Chemie ist vertreten durch eine Neuausgabe des bekannten und, wie aus dem schnellen Verschwinden der vorigen Auflage vom Büchermarkt zu sehen ist, weit verbreiteten Buches von W. Nernst,[1] Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Da anzunehmen ist, dass das Buch den Lesern des Jahrbuches bekannt ist, auch diese dritte Auflage gegen die zweite nur sehr wenig Aenderungen erfahren hat, können wir auf die Besprechung der zweiten Auflage verweisen.[2]

J. Biehringer's Einführung in die Stöchiometrie[3] oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihrer mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften, mit Rechenbeispielen, kann besonders dem Studirenden empfohlen werden, da es von im ganzen 301 Aufgaben durchsetzt ist, die, soweit möglich, der Geschichte der experimentellen Chemie entnommen sind, und die Darstellung ungemein beleben. Ueberhaupt ist der Geschichte sowie auch allgemeineren Spekulationen über die Anwendung der chemischen Theorieen viel Raum gegönnt.

Für die anorganische Chemie ist die Neubearbeitung des bekannten Buches von A. F. Hollemann, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studirende an Universitäten und technischen Hochschulen von W. Manchot[4] insofern von besonderem Interesse, als die physikalische Chemie, i. e. theoretische Chemie, wie auch die Elektrochemie mehr in den Vordergrund getreten ist, als man sonst an anorganisch-chemischen Lehrbüchern gewohnt ist. Da das Buch, wenn es seinem Titel nicht untreu werden wollte, hauptsächlich Rücksicht auf die Beschreibung und Klassifizirung der Elemente und ihrer Verbindungen nehmen musste, so konnte es sich nur darauf beschränken, das Wichtigste der physikalischen Chemie und ihrer Gesetze in kurzgefasster Form zu bringen. Die Auswahl dieses „Wichtigsten" ist aber vorzüglich, so dass das Buch den Studenten rückhaltlos empfohlen werden kann.

Erwähnt sei hier das Chemische Praktikum von R. Abegg und W. Herz,[5] wenn es auch mit der Elektrochemie in keinem

1) Verlag von F. Enke, Stuttgart.
2) Dieses Jahrbuch 5. 4 (1898).
3) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
4) Verlag von Veit u. Co., Leipzig.
5) Verlag von Vandenhoek u. Ruprecht, Göttingen.

direkten Zusammenhang steht. Es ist der erste und gelungene Versuch, eine experimentelle Einführung in präparative und analytische Anfängerarbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage zu geben, d h. die neueren Theorieen der Lösungen als Grundlage für den Anfängerunterricht in der anorganisch-chemischen Probirkunde zu benutzen. Hervorgehoben verdient zu werden, dass dem Buche ein systematischer Untersuchungsgang für die qualitative Bestimmung der Anionen (der Säuren) einverleibt ist.

Für die physikalische Seite unserer Wissenschaft ist die in dem Berichtsjahre erfolgte Herausgabe des „kleinen Kohlrausch“ von pädagogischem Interesse. Der bekannte „Leitfaden der praktischen Physik“ hatte ursprünglich den Zweck, dem Anfänger im physikalischen Praktikum als Hilfsbuch zu dienen, in welchem er die physikalischen Gesetze, deren Kenntniss er zu der Ausführung der Uebungsaufgaben bedarf, und die ihm entweder im Kolleg nicht klar geworden sind oder seinem Gedächtniss entschwunden, naehlesen und ihre Anwendung für experimentelle Versuche kennen lernen kann. Dieser Zweck ist aber im Laufe der Auflagen in den Hintergrund getreten, aus einem Leitfaden für den Lernenden ist ein Handbuch für den Lehrer und denjenigen geworden, der sich ausschliesslich mit physikalischen Messungen zu befassen gedenkt. Dem Studirenden ist dadurch ein Hilfsbuch entzogen, dessen Werth durch die ausserordentlich schnelle Verbreitung am deutlichsten gekennzeichnet wurde. Um diesen Verlust zu ersetzen, hat F. Kohlrausch sich entschlossen, den Kleinen Leitfaden der praktischen Physik[1] herauszugeben. In der Bibliothek eines Chemikers, für den die Physik das selbstverständliche Nebenfach ist, und erst recht in der Bibliothek eines Elektrochemikers sollte das Buch nicht fehlen.

Das dritte Hauptfach des Elektrochemikers, das hoffentlich auch bald das zweite selbstverständliche Nebenfach des Chemikers sein wird, die Mathematik, ist in ihrem angewandten Theil durch eine Neubearbeitung des bekannten Riemann'schen Buches, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik I. Band von H. Weber[2] vertreten, der in dankenswerther Uneigennützigkeit die Neubearbeitung übernahm. Eine Neubearbeitung war dringend erforderlich, da die auf Faraday's Anschauungen fussende, von Maxwell ausgebaute Theorie des Magnetismus und des Lichtes in den alten Auflagen fehlte, überhaupt den Forschungsergebnissen der

1) Verlag von B. G. Teubner, Leipzig.

2) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.

beiden letzten Jahrzehnte Rechnung getragen werden musste. Dieser erste Band (weitere Bände sind dem Referenten noch nicht zugegangen) enthält das für den Elektrochemiker Wichtigste, die Kapitel Analytische Hülfsmittel, Geometrische und mechanische Grundsätze, Elektricität und Magnetismus.

Erwähnt sei noch eine Broschüre von F. Kohlrausch,[1] Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes; dieselbe ist für den gebildeten Laien bestimmt, der angesichts der sich im täglichen Leben immer mehr ausdehnenden Anwendung elektrischer Kraft das Bedürfniss hat, sich mit der Bedeutung der elektrischen Begriffe, wie Stromstärke, Energie, Spannung u. s. w. bekannt zu machen. Verf. geht von den beiden Grundgesetzen der Naturwissenschaft aus, dem von der Erhaltung der Masse und dem von der Erhaltung der Arbeit, ersteres als Einleitung zu letzterem benutzend. Von denselben aus gelangt er, immer an Beispiele aus dem täglichen Leben anknüpfend, zur Definition der Begriffe Kraft, Energie oder Arbeit, Leistung, kinetische und potentielle Energie, Wärme als Energie, chemische Energie u. s. w. In Anlehnung hieran wird die juristische Frage, ob die elektrische Energie als eine „Sache“ aufzufassen ist, die dem Erwerb, Verlust oder Diebstahl unterliegt, im bejahenden Sinne beantwortet. — Ueber diese Frage vergl. auch W. Ostwald,[2] Das Gesetz vom 9. April 1900 betreffend die Bestrafung der Entziehung elektrischer Arbeit, ferner E. Kohlrausch.[3]

Seit einigen Jahren giebt Neuburger einen Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker[4] heraus, der in allen deutschen Zeitschriften und den meisten ausländischen eine sehr günstige Rezension erhalten hat. Ref. kann sich dieser guten Meinung nicht anschliessen. Vergl. darüber Zeitschr. f. Elektroch. **7**. S. 538 (1901).

Ueber weitere Neuerscheinungen auf dem Büchermarkte siehe Ende des Bandes.

Vorlesungsversuche. — Eine Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Abscheidung der Ionen beschreibt E. Müller.[5] Zwei konzentrische Scheiben, Umfang 1 : 5,

1) Verlag von Duncker und Humblot, Leipzig.

2) Deutsche Juristen-Zeitung **2**. 115 (1892).

3) Zeitschrift für die Strafrechtswissenschaft **20**. 489.

4) Verlag von M. Krayn, Berlin.

5) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 589—591.

sind mit zwei über die Rollen Z_1 und Z_2 laufenden Bindfäden mit zwei Leisten bei y_1 und y_2 verbunden, die, wie Fig. 1 zeigt, durch Nuthen O und Q miteinander beweglich verbunden sind. In w werden

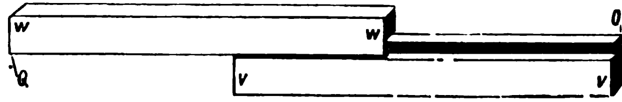


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

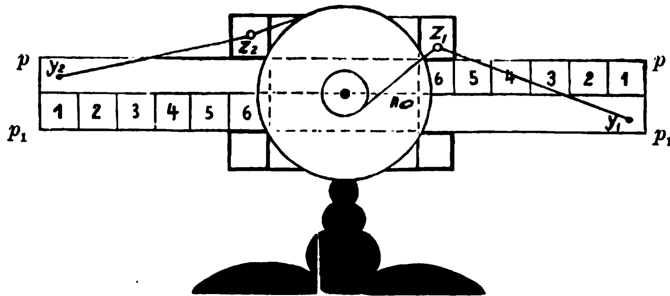


Fig. 4.

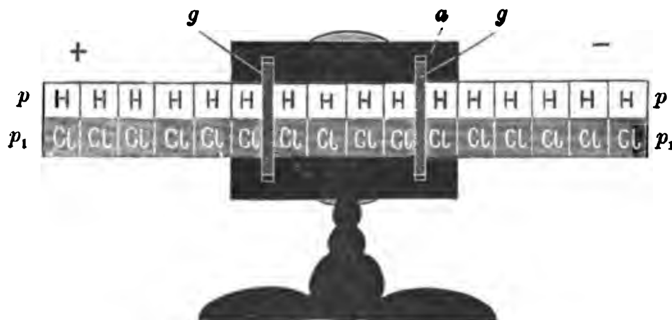


Fig. 5.

sechs Klötzchen der Fig. 3, in v sechs der Fig. 2 eingehängt. Fig. 4 zeigt die Anordnung vor dem Versuch. Dreht man die Scheiben, so wird die seitliche Ausdehnung des Apparates verringert, und zwar auf der linken Seite fünfmal so schnell als auf der rechten.

Die bei der Umdrehung rechts und links gleichzeitig abfallenden Klötzchen repräsentiren die abgeschiedenen Cl- und H-Ionen. Da die Leisten *w* und *v* vorn auch mit Buchstaben beklebt sind, zeigt Fig. 5 den Anblick des Apparates von vorn vor der Elektrolyse. *g* sind Rollen, die das Herausfallen verhindern, *a* sind Zapfenlager für diese Rollen. Am Schluss des Versuches liegen die Leisten *w* und *v* aufeinander, rechts und links sind sechs Klötze abgefallen, also 6 Mol. H Cl zersetzt. In der neutralen Zone zwischen *g* und *g* befinden sich nach wie vor 4 Mol. H Cl. Im Anodenraum links (Fig. 6) ist die Konzentration von 6 auf 1, im

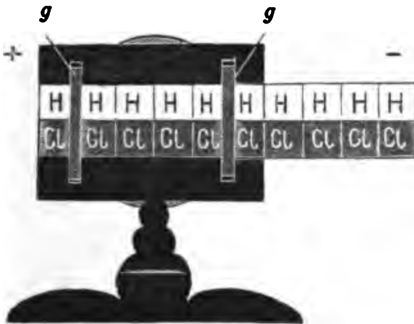


Fig. 6.

Kathodenraum rechts von 6 auf 5 Mol. H Cl gesunken, der Verlust also = 5 : 1. Während der Drehung der Scheiben, also während der Elektrolyse, beobachtet man, dass an dem einen Querschnitt *g* 5 H-Ionen nach links, ein Cl-Ion nach rechts wandern, das Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeiten also H : Cl = 5 : 1 ist. Bei Demonstration gleicher Wanderungsgeschwindigkeit befestigt man die Schnüre an derselben Rolle.

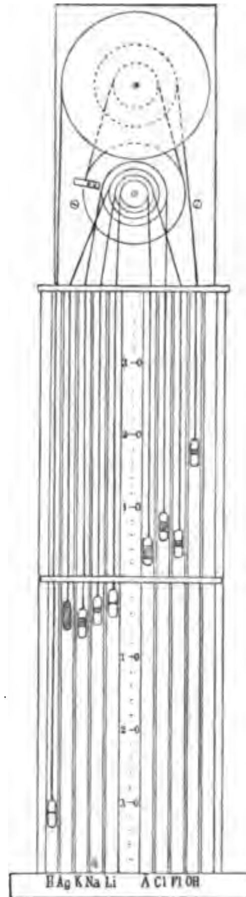


Fig. 7.

Ein noch etwas ausgiebigeres Modell zur Ionenbewegung beschreibt F. Kohlrausch.[1] Die Ionen, durch Metallcylinderchen dargestellt, hängen an Fäden über Rollen in Rinnen eines 50 cm hohen und 18 cm breiten vertikalen Brettes (Fig. 7). Die Fäden sind um Scheiben mit eingedrehten Rillen von verschiedenem Durchmesser geschlungen, die der Metallionen in

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 559—560.

der einen, der Säureionen in der andern Richtung, so dass die einen sich heben, während die andern sich senken. Die obere Drehachse trägt eine Scheibe von 128 mm und eine in der Zeichnung nicht sichtbare von 70 mm Durchmesser, also wie 320 : 175 und H : OH, deren Fäden direkt auf diesen Scheiben befestigt sind. Mit dieser Scheibe durch Riemenkuppelung verbunden ist eine andere, deren Umlaufgeschwindigkeit $\frac{4}{9}$ der der ersten ist. Für den Faden eines Ions von der Beweglichkeit l ist somit an der unteren Achse ein Scheibendurchmesser zu wählen von $2r = \frac{128}{320} \cdot \frac{9}{4} l = 0{,}9\, l$ mm. Verschiedene Ionen wandern so wenig verschieden schnell, dass sie an die beiden Enden desselben Fadens gekuppelt werden können, z. B. K und Cl, Na und F, Li und $C_2H_3O_2$, Ag und ClO_3 u. s. w. Zu Beginn stehen alle Ionen in derselben Höhe, dreht man, so wandern die Ionen nach oben oder unten mit der ihnen eigenthümlichen Geschwindigkeit. Das Modell wird angefertigt vom Mechaniker Bornhäuser, Charlottenburg.

Etwas einfacher ist eine Anordnung von W. Lash Mille und F. B. Kenrick.[1] An das dreistufige Rad R sind zwei Fäden A und B

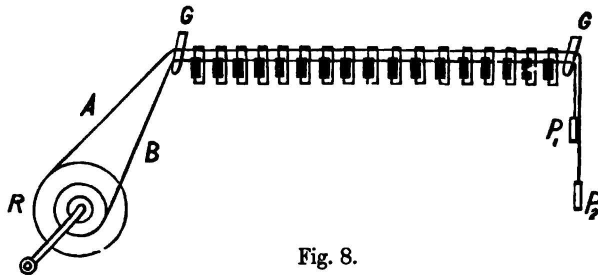


Fig. 8.

befestigt, einer links herum, der andere rechts herum sich aufwickelnd, die über zwei Glasstäbe $G\,G$ gehen (Fig. 8) und durch zwei Gewichte P_1 und P_2 stramm gezogen werden. Ueber die Fäden sind die Ionen in Form von gefärbten Papierstreifen gehängt. Dreht man das Rad im Sinne des Uhrzeigers, so schreiten die auf dem Faden A hängenden Ionen nach rechts, die auf B hängenden nach links und zwar mit einer Geschwindigkeit, die gleich der Peripheriegeschwindigkeit der Räder, also proportional ihrem Durchmesser ist. Der Apparat demonstrirt getrenntes Abscheiden der Ionen, Konstanz der Lösung in der Mitte, Ueberführungszahl. Der Druck an der Kurbel stellt die elektromotorische Kraft, die Reibung der Blättchen in der Luft den Widerstand dar. Verf. schreiben insofern dem Apparat besonderen pädagogischen Werth zu, als der Apparat das Fehlerhafte einer mechanischen

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 440—442.

Theorie zeigt, da er eine in Wirklichkeit nicht vorhandene Unabhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration fordert.

Noch leichter herstellbar ist ein Modell (Fig. 9), dessen Bewegung zwar nicht automatisch geschieht, das aber in Bezug auf Anschaulichkeit denjenigen von Miller und Kenrick und von Müller gleichwerthig sein dürfte. Ref. hat dasselbe in der Vorlesung von Nernst kennen gelernt und in seiner Vorlesung für Elektrochemie in Aachen ebenfalls verwendet. Zwei aufeinander passende Glasscheiben werden mit —, resp. + Zeichen beklebt, so dass beim Aufeinanderliegen immer ein + und — Zeichen dicht übereinander gesehen werden. Beide Glasscheiben stehen in einer Nuthe eines Brettes, das eine Theilung in der Grösse der Ionenabstände hat, und in der Mitte einen senk-

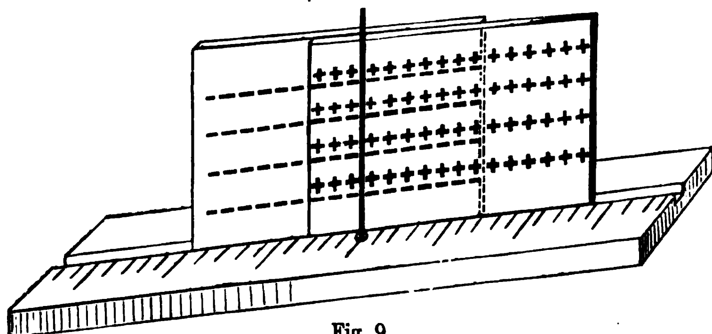


Fig. 9.

rechten Draht zur Markirung der Stelle enthält, die am Anfang der Demonstration der Mitte der Glasplatten entspricht. Der Gebrauch der Anordnung ergiebt sich von selbst aus der Figur. Man schiebt die beiden Glasplatten nach rechts und links, und zwar so viel, dass sich die passirten Theilstriche wie die Wanderungsgeschwindigkeiten verhalten. Die allein stehenden Ionen bedeuten dann die abgeschiedenen, die $\pm$ Zeichen die noch in Lösung befindlichen Moleküle, und man sieht, dass die Verarmung des Kathoden- resp. Anodenraumes sich aus den Wanderungsgeschwindigkeiten ergiebt. Benutzt man zwei Stäbe als Marken, so erkennt man auch die Konstanz der Lösung in der Mitte.

Eine Reihe quantitativer Vorlesungsexperimente über Elektrochemie haben W. Lash Miller und Frank B. Kenrick[1] veröffentlicht. Verf. beschreiben zunächst ein Instrument, das Ohms, Mhos, Volts und Amperes direkt zu messen gestattet, und dessen Angaben auch grossen Auditorien sichtbar sind. — Das Mess-

1) Journ. of physic. Chemistry 4. 599—618 (1900)

instrument. Bei dem Gebrauch der Wheatstoneschen Brücke wird bekanntlich der Widerstand eines Armes so lange verändert, bis kein Strom mehr durch das Galvanometer fliesst. Schlägt das Galvanometer nach der einen Seite aus, so ist der Widerstand zu gross, schlägt es nach der andern aus, zu klein. In dem beschriebenen Instrument schliesst die Galvanometernadel, wenn sie nicht genau auf Null steht, einen Strom und ändert so mittels eines Relai, Elektromagneten u. s. w. den variablen Widerstand, bis die Nadel auf Null zurückgeht. Ein Zeiger auf einem Zifferblatt registrirt selbstthätig den Widerstand. Da das Instrument, nach dem d'Arsonval-Typus

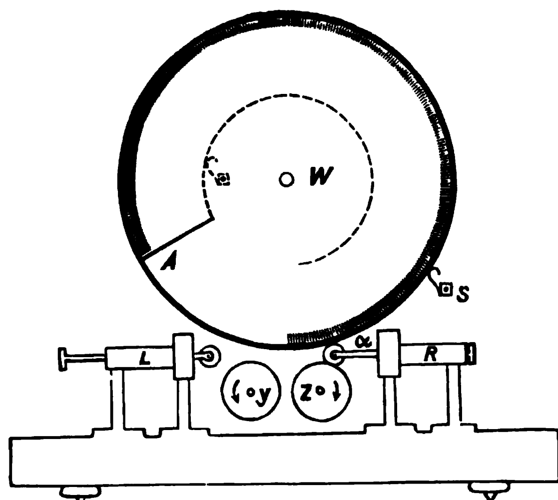


Fig. 10.

gebaut, nur als Nullinstrument gebraucht wird, ist Konstanz des magnetischen Feldes unnöthig, und es ist deshalb ein kräftiger Elektromagnet statt des Stahlmagneten benutzt, um grössere Empfindlichkeit und gute Dämpfung zu erreichen. — Die Anordnung des Kontaktes erforderte eine besondere Konstruktion, da einfache Platinkontakte durch Funkenbildung leicht zusammenschweissen. Nach mehreren Versuchen gelangten Verf. zu einer Ausführung, deren Einzelheiten jedoch nicht im Auszug wiedergegeben werden können. — Der mechanische Rheostat. Derselbe soll je nach dem Sinne des Ausschlages des Galvanometers den Widerstand verringern oder vergrössern. Der variable Widerstand besteht aus einem langen Draht, der zickzackförmig auf die Peripherie eines Holzrades gewunden ist, wie Fig. 10 zeigt. *S* ist ein Schleifkontakt aus Messingfeder, der immer gleichzeitig zwei Windungen berührt. Die Rollen *y* und *z* werden durch einen

Elektromotor im Sinne der eingezeichneten Pfeile gedreht. Wird im Galvanometer z. B. der Kontakt rechts geschlossen, so schiebt das Solenoid *R* ein kleines Rad zwischen *W* und *x*, und *W* dreht sich nach der einen Seite, wird dagegen der Galvanometerkontakt links geschlossen, so tritt das Solenoid *L* in Funktion und treibt das Rad *W* anders herum, so dass der zwischen *S* und *A* liegende Widerstand vergrössert resp. verkleinert wird. Mit dem Rad *W* ist ein Zeiger verbunden, der sich auf einem davorstehenden Zifferblatt bewegt. *S* ist die eine Stromzuführung, die andere ist bei *A*, z. B. durch einen Ring und Schleifkontakt auf der Rückseite des Rades, der mit *A* verbunden ist, wie die Figur gestrichelt andeutet. — Die Vergleichswiderstände sind an der Rückseite der Scheibe angebracht und können mit einem Handgriff eingeschaltet werden. Wie die Umschaltung auf Spannungs- und Strommessung anzubringen ist, kann man aus der ganzen Anordnung leicht entnehmen; wegen der Konstruktionseinzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Verff. beschreiben einige Versuche, die mit diesem Apparat leicht auszuführen sind. 1. Elektrolyse, Strom, Widerstand. Zwei Elektrolysenzellen, eine mit bestleitender Schwefelsäure ($H_2SO_4 : H_2O = 1:5$) und die zweite mit Säure 1:40 gefüllt, werden mit einer Glühlampe von 110 Volt in Serie geschaltet. Strom und Wasserstoffentwicklung sind in beiden gleich, Spannungen werden an dem Apparat zu 10 und 22 Volt gefunden. 2. Elektrochemisches Aequivalent. Zwei U-Rohre, die unten einen Verschlusshahn haben, der die beiden Schenkel von einander trennt, mit Natriumchlorid- resp. Salpeterlösung gefüllt, und ein Gasentwicklungsrohr werden in Serie an 220 Volt angeschlossen. Sind etwa 10 ccm Wasserstoff entwickelt, so schliesst man die Hähne in den U-Rohren und titrirt das Alkali mit 0,02 n-Säure, mit etwas Lakmus gefärbt, aus zwei aneinander befestigten Pipetten, so dass man an der Standhöhe direkt die Säuremengen vergleichen kann; dieselben werden dann rechnerisch mit dem Wasserstoff verglichen. — Im Ganzen sind 15 Versuche beschrieben, die nur zum Theil Neues bieten: 7. Leitfähigkeit und Konzentration, Ostwald's Gesetz. Eine Zelle von den Dimensionen $1 \times 10 \times 50$ cm enthält auf Glasplatten geklebt die Platinelektroden 1×50. Die Wände 10×50 sind aus Glas, das Ganze wird durch einen Holzrahmen zusammengehalten (Fig. 11). Wenn 25 ccm 0,004 normaler Salzsäure eingegossen werden, so zeigt der

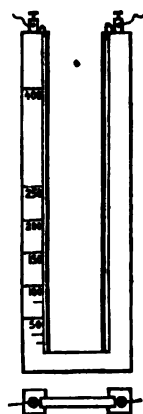


Fig. 11.

Apparat Fig. 10 direkt die Leitfähigkeit an in Ω^{-1}. Hinzufügen von Wasser ändert die Leitfähigkeit nicht. Wird jedoch 25 ccm 1,0 n-Säure genommen, und das Volumen durch Wasser auf 50, 100, 200, 400 ccm erhöht, so zeigt sich, dass die Leitfähigkeit proportional der Quadratwurzel des Volumens ist. So ist die Leitfähigkeit der 400 ccm doppelt so gross als die der 100, diese doppelt so gross als die der 25 ccm. 8. Isohydrische Lösungen. Man bereitet isohydrische Lösungen von Essig- und Salzsäure, indem man zu 25 ccm 1,0 n-Essigsäure in die Zelle (Fig. 11) Wasser fügt, bis sie ebenso gut leitet als 25 ccm 0,004 n.-Salzsäure in demselben Apparat. Fügt man dann soviel Wasser zu der Salzsäure, bis ihr Volumen gleich dem der Essigsäure ist, und mischt die beiden Lösungen, so ist die Leitfähigkeit der Mischung gleich der Summe der Leitfähigkeiten der ungemischten Säuren. Werden konzentrirtere Lösungen gemischt, ist die Summe geringer, bei verdünnteren Lösungen grösser. Die Differenzen stehen in Uebereinstimmung mit der Berechnung.

A. A. Noyes und A. A. Blanchard veröffentlichten ebenfalls eine grössere Reihe sehr sorgfältig ausgearbeiteter und anschaulicher Vorlesungsversuche für die elektrolytische Dissociationstheorie und die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit.[1]

Experiment I. Dies Experiment betrifft die bekannten Farbenreaktionen der Kobalt- und Kupfersalze beim Verdünnen. Verff. geben genaue quantitative Vorschriften. Referent hat diese Erscheinungen in seiner Vorlesung über Elektrochemie vorgeführt und kann versichern, dass sie auch ohne grosse Vorsichtsmaassregeln sehr gut und glatt gehen. Undissociirtes Kupferchlorid ist grün, eine konzentrirte Lösung desselben ebenfalls. Fügt man Wasser hinzu, so dissociirt sich das Salz, und die blaue Farbe der Kupfer-Ionen tritt auf. Fügt man Chlor-Ionen, z. B. in Form von Salzsäure hinzu, so wird die Dissociation zurückgedrängt, und die Lösung wird wieder grün. Bei Lampenlicht wählt man besser Kobaltchlorid. Die blaue Farbe des undissociirten Salzes ist von der rosa Farbe der Kobalt-Ionen bei Lampenlicht besser zu unterscheiden, als das Grün und Blau des Kupfers.

Experiment II. Die anorganischen Salze reagiren, zum Unterschied von vielen organischen Körpern, in Lösung sofort, da sie bereits in Ionen zerfallen sind, die sofort Verbindungen eingehen können, während die nicht dissociirten (viele organische) Substanzen

1) Journ. of Am. Chem. Society. **22**. 726—752.

sich vorher spalten müssen. Füllt man fünf Reagenzgläser, je eines mit nahe gesättigter Kaliumbromid- resp. Zinkbromidlösung in Alkohol, fünfprozentigen alkoholischen Lösungen von Isopropylbromid, Aethylbromid und Phenylbromid und fügt alkoholische Silbernitratlösung hinzu, so erscheint in dem KBr und $ZnBr_2$ sofort ein flockiger Niederschlag, die Isopropylbromidlösung wird sofort trübe, doch vergeht einige Zeit bis die Fällung vollständig ist, die Aethylbromidlösung wird erst nach einigen Sekunden trübe, und die Trübung wächst langsam beim Stehen, während das gänzlich undissociirte Phenylbromid, auch nach längerem Stehen, nicht trübe wird.

Experiment III. Die Wanderung der Ionen lässt sich folgendermaassen zeigen. Man schneidet 10 g Agar-Agar (Ceylonmoos) in kleine Theile und kocht sie mit 500 ccm Wasser zu einer klaren Lösung. 35 ccm von der durch ein Tuch gequetschten Gallerte wird mit 8 ccm gesättigter Kupferchloridlösung, einigen Tropfen Essigsäure und 6 ccm gesättigter Kaliumbichromatlösung versetzt. Mit dieser Lösung wird ein 2 cm starkes U-Rohr von 16 cm Höhe bis 3 bis 4 cm über die Biegung gefüllt. Ist die Lösung erstarrt, so bezeichnet man den Stand der Oberfläche durch einen Strich auf dem Glase; darauf schüttet man einige Tropfen einer Mischung von 4 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung in 15 ccm Agar, lässt erkalten, um die Oberfläche zu fixiren, und giesst dann von letzterer Lösung noch einige Centimeter hoch. Die beiden U-Rohrarme werden nun mit konzentrirter Kaliumchloridlösung gefüllt, Platinelektroden eingetaucht, und 110 Volt angelegt. Das U-Rohr wird in Eis gekühlt. Der Versuch muss unterbrochen werden, wenn die Gelatinelösung zu schmelzen droht. Die in der Biegung befindliche Kupferchromat-Agar-Lösung ist tief grün; nach einigen Minuten erscheint über der kathodenseitig gelegenen Marke eine von Kupfer-Ionen blau gefärbte, und anodenseitig eine von Chromat-Ionen gelb gefärbte Zone, während die Mitte grün bleibt. Praktisch nimmt man etwas mehr Kupfersulfat, als dem Chromat äquivalent ist, und stellt die Anordnung kurz vor der Vorführung her, um Diffusion zu vermeiden. Die Essigsäure ist dazu da, Bildung von basischen Chromaten zu verhindern.

Experiment IV. Das Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen lässt sich mit einer ähnlichen Anordnung zeigen. Der eine Arm des U-Rohres wird mit einer Gelatine etwa 5 ccm hoch gefüllt, die aus 16 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung, einigen Tropfen Phenolphtaleïn, 50 ccm der Agar-Agar-Gelatine und wenig Kaliumhydrat bis zu tief rother Farbe hergestellt ist. Der andere Arm enthält gleiche Gelatine, die mit doppelt so viel Salzsäure, als zur Entfärbung nöthig

ist, versetzt ist. Zwei mit einer Leitung von 110 Volt verbundene Elektroden werden in den Luftraum der Arme so eingehängt, dass der Strom auf der gefärbten Seite eintritt. Dieselbe Seite wird mit einer Mischung von 0,5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), 6 ccm gesättigter Kupferchloridlösung und 20 ccm Wasser, die andere, die farblose Seite, mit einer Mischung von 2 ccm zehnprozentiger Kalilauge mit 20 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung übergossen. Lässt man 15 Minuten lang einen Strom von etwa 0,5 Amp. hindurchgehen, so steigt eine von den Wasserstoff-Ionen hervorgerufene Entfärbung in die gefärbte Gelatinelösung etwa 5,5 cm tief hinab, auf welche eine blaue Zone von blauen Kupfer-Ionen zu einer Tiefe von 1 cm folgt. In dem anderen farblosen Arme steigt eine durch die Hydroxyl-Ionen roth gefärbte Zone während derselben Zeit $2^1/_2$ cm hoch.

Experiment V. Dasselbe zeigt, dass in einer Silbercyankaliumlösung das Silber mit dem Anion wandert. Ein U-Rohr (Grösse wie oben) wird kurz vor der Vorführung nach Fig. 12 gefüllt. *I* ist bereitet aus 30 ccm Agar-Gelatine, 6 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung, 6 ccm einer Suspension von gewaschenem Zinksulfid in Wasser; *II* aus 15 ccm Agar, 4 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung; *III* aus 5 ccm Agar, 1 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung und 1 ccm dreiprozentiger Silbernitratlösung; *IV* aus 5 ccm Agar, 1 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung und 1 ccm Kaliumsilbercyanidlösung, die durch Eintropfen einer konzentrirten Kaliumcyanidlösung zu dreiprozentiger Silbernitratlösung bis zur Lösung des Cyansilbers hergestellt ist. Um beim Füllen Vermischen zu verhindern, werden die Lösungen durch einen Trichter vorsichtig aufgegossen, wenn die vorhergehende Schicht hart geworden ist. Die Dicke der Schichten ist etwa 2 cm, bei *II* nicht mehr als 1 cm, da der Versuch sonst zu lange dauert. Das Ganze wird in Eiswasser gestellt, beide Arme mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllt, Platinzuleitungen hineingehängt und mit 110 Volt, 0,35 Amp. etwa 15—20 Minuten elektrolysirt. Der Strom muss auf der Silbernitratseite eintreten, und abgestellt werden, wenn die Gelatine zu schmelzen droht. Die Zinksulfidgelatine am Boden, die zuerst rein weiss ist, beginnt sich nach einigen Minuten an der die Silbernitratlösung berührenden Fläche zu schwärzen, einige Minuten später auch an der die Silbercyancyankalilösung berührenden; die Schwärzung geht langsam nach unten weiter.

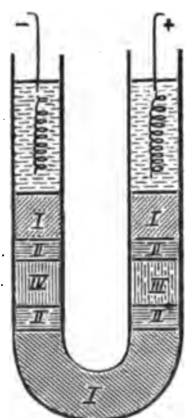


Fig. 12.
$^1/_3$ natürl. Grösse.

Experiment VI. Die Leitfähigkeit eines Gramm-Moleküls Salz, seine Molekularleitfähigkeit, nimmt bekanntlich mit der Verdünnung zu, bei grösseren Konzentrationen schnell, später langsamer, bis schliesslich bei ganz verdünnten Lösungen weitere Verdünnung nur noch ganz schwache Veränderung hervorbringt. Man kann die Molekularleitfähigkeit dadurch direkt zur Messung bringen, dass man zwischen grosse Elektroden, von 1 cm Entfernung z. B., nacheinander verschiedene Volumina der Salzlösung bringt, von denen aber jedes ein Molekül Salz gelöst enthält. Verfasser konstruiren sich einen hohen, schmalen Trog, dessen zwei Seiten von Silber-Elektroden, die anderen von Glasplatten gebildet werden, das Ganze in ein Gemisch von Kolophonium und Bienenwachs eingegossen, um es zusammenzuhalten. In den Trog kommt eine bestimmte Menge Silbernitrat, und nach und nach wird Wasser hinzugegossen. Die Leitfähigkeit wird durch ein eingeschaltetes Amperemeter relativ gemessen. Die Ausschläge des Instrumentes geben den Verlauf der Funktion, Leitfähigkeit eines Moleküls zu der Verdünnung, recht instruktiv wieder.

Fig. 13.

Experiment VII. Die Säuren haben im freien Zustande sehr verschiedene Dissociationsgrade und demgemäss Leitfähigkeiten, während die Salze derselben oft fast gleich stark dissociirt sind. Dies lässt sich sehr hübsch durch folgenden Versuch zeigen (Fig. 13). Glasröhren, die unten mit einer Platin-Elektrode *k* verschlossen sind und

oben eine verstellbare Platin-Elektrode *a* haben, werden, aufrecht gestellt, mit den Elektroden *a* parallel geschaltet, während von den Elektroden *k* Leitungsdrähte durch je eine Lampe *l* ebenfalls zusammenlaufen. Man füllt die vier Röhren mit halbnormalen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chloressigsäure und Essigsäure, setzt an die Enden *K* und *E* eine Wechselstromleitung an, verdunkelt das Zimmer und verschiebt die Elektroden *a* so lange, bis die vier Lampen gleich hell leuchten. Stellt man die Elektroden gleich, so ist sehr deutlich zu sehen, dass die Helligkeit der Lampen in der Reihenfolge: Salzsäure, Schwefelsäure, Chloressigsäure, Essigsänre abnimmt. Brennen die Lampen gleich hell, so steht die Elektrode in der Essigsäure fast auf dem Boden, die in der Chloressigsäure etwa auf $^1/_4$, die in der Schwefelsäure etwa auf $^3/_4$ Höhe, die in der Salzsäure ganz oben. Nun fügt man überall einen Tropfen Phenolphtaleïn zu und so viel Natronlauge, dass gerade Rothfärbung eintritt, stellt wieder auf gleiche Helligkeit die Lampen ein und wird sehen, dass die vier Elektroden fast gleich hoch stehen.

Experiment VIII illustrirt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge der reagirenden Substanzen, Experiment IX den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Experiment X die Thatsache, dass die beschleunigende Wirkung von Säuren auf gewisse Reaktionen proportional ihrer elektrischen Leitfähigkeit ist, und Experiment XI die katalytische Wirkung von neutralen Substanzen. Diese vier Experimente sind physikalisch-chemisch sehr interessant, können hier aber nicht genauer beschrieben werden.

Experiment XII behandelt das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. In dem Apparat Fig. 13 werden Lösungen einer schwach dissociirten Säure von verschiedenen Konzentrationen eingeführt und, wie dort, durch Einstellung der Lampen auf gleiche Helligkeit die Leitfähigkeiten verglichen. In einer halbnormalen Lösung von Chloressigsäure stehen z. B. die Elektroden zweimal so weit auseinander als in einer $^1/_8$-normalen, und viermal so weit als in einer $^1/_{32}$-normalen Säure.

Experiment XIII bezieht sich darauf, dass Chloressigsäure allein sehr viel mehr die Reaktion einer Mischung von Kaliumbromat mit Kaliumjodid beschleunigt, als wenn ein Neutralsalz der Chloressigsäure hinzukommt, welches die Dissociation jener, also die H-Ionenkonzentration zurückdrängt. Die Reaktion wird an der Schnelligkeit der Blaufärbung zugefügter Stärkelösung verfolgt.

Experiment XIV. Eine schwache Säure wird aus ihren Salzen durch eine zugefügte andere um so weiter verdrängt, je stärker diese ist, d. h. je weiter sie dissociirt ist. Farblose Violursäure wird durch

Neutralisation mit Natronlauge tief violett. Man fügt die Säuren hinzu, deren Dissociationsgrad man durch Experiment VII kennen gelernt hat; Essigsäure reduzirt die Färbung ungefähr um die Hälfte, Chloressigsäure bis ein Zehntel, Schwefelsäure macht die Lösung blass rosa, Salzsäure fast ganz farblos. Die Farbe der Lösung ist etwa doppelt so stark, wenn Chloressigsäure und Chloracetat zusammen, als wenn Chloressigsäure allein zugefügt wird.

Experiment XV behandelt die Abhängigkeit der Brauchbarkeit von Indikatoren von ihrem Dissociationsgrad und der Stärke der Säuren oder Basen, die mit ihnen titrirt werden sollen. Die hier beschriebenen, sehr sorgfältig ausgearbeiteten Versuche sind zum Theil bekannt, zum Theil lassen sie sich direkt aus der Theorie der Indikatoren ableiten (siehe Nernst, Theoret. Chem., 3. Aufl., S. 489). Dem Referenten neu war die Anwendung der Phosphorsäure. H_3PO_4 ist stärker als Phenolphtaleïn und Methylorange, das Ion $H_2\overline{PO}_4$ stärker als ersteres, schwächer als letzteres, $\overline{H}\overline{PO}_4$ schwächer als beide, so dass H_3PO_4 beide aus ihren Salzen austreibt, also mit beiden titrirt werden kann, das zweite Wasserstoffion nur mit Phenolphtaleïn, das dritte mit beiden schlecht.

Experiment XVI. Bekanntlich wird nach dem Massenwirkungsgesetz ein Salz aus seiner gesättigten Lösung ausgefällt, wenn ein anderes hinzugefügt wird, das mit jenem ein gemeinsames Ion hat, und zwar in gleicher Menge, wenn das Kation oder wenn das Anion dasselbe und der Dissociationsgrad der zugefügten Salze gleich ist. Bekannt ist der hierauf begründete Versuch mit Bleichlorid, das sowohl durch Natriumchlorid wie durch Bleiacetat ausgefällt wird. Verf. schlägt eine gesättigte Lösung von Silberacetat vor, die auf Zusatz von Natriumacetat oder Silbernitrat in gleichen Mengen festes Silberacetat in gleicher Menge ausfallen lässt.

Experiment XVII. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wächst durch Hinzufügung eines zweiten Salzes mit anderen Ionen, wenn durch Umsetzung eine undissociirte Substanz gebildet werden kann; der Löslichkeitszuwachs ist um so grösser, je mehr dieser neuen Substanz entsteht. Wenn z. B. zu einer gesättigten Lösung eines Salzes einer schwachen Säure andere Säuren von verschiedenem Dissociationsgrade hinzugefügt werden, so ist die Löslichkeitszunahme des Salzes um so grösser, je weiter die hinzugefügte Säure dissociirt ist, d. h. die Menge der undissociirten Säure, entstanden durch die Umsetzung, wird wachsen mit dem Wachsen der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Die Bildung der undissociirten

Substanz erhöht die Löslichkeit durch Abnahme der Konzentration von einem der beiden Ionen des die gesättigte Lösung bildenden Salzes, und nöthigt daher das Salz, weiter in Lösung zu gehen, um den Werth des Löslichkeitsproduktes aufrecht zu erhalten. Um dies zu zeigen, behandelt man 10 g Salicylsäure mit einer Lösung von 3 g wasserfreien Natriumkarbonats in 100 ccm Wasser, filtrirt, kocht die Kohlensäure heraus und fügt 9 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hinzu. Der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet. Je 1 g des Silbersalicylats wird in 45 ccm Wasser gelöst und in Flaschen gefüllt. Man stellt sich ausserdem vier Gläser mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) mit 250 ccm Wasser zurecht; ferner halbnormale Lösungen von Schwefel-, Chloressig- und Essigsäure. 5 ccm jeder der drei letzteren Säuren werden zu je einer Portion des gelösten Silbersalicylats gethan. Die Flaschen werden geschüttelt und der Inhalt filtrirt. 25 ccm jeder dieser Lösungen werden in die Gläser mit Salzsäure gethan in der Reihenfolge: Wasser, Essigsäure, Chloressigsäure und Schwefelsäure. Die reine Salicylatlösung und die mit Essigsäure versetzte geben nur eine sehr geringe Trübung, die Trübung ist grösser im Falle der Chloressigsäure, am grössten im Falle der Schwefelsäure.

Ein Vorlesungsversuch, der Gleichgewicht und elektrolytische Dissociation behandelt, wird von J. Stieglitz[1] beschrieben, ist aber wohl kaum irgend einem physikalischen Chemiker oder Elektrochemiker unbekannt. Es handelt sich darum, dass durch einige Tropfen Ammonniakwasser rothgefärbtes phenolphtaleïnhaltiges Wasser durch Zusatz von Ammoniumionen in Form von neutralem Salmiak entfärbt wird.

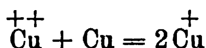
Die Unterschiede in der relativen Stärke der Säuren demonstrirt Lobry de Bruyn,[2] indem er in einer Lösung von 0,1 g Congoroth in einem Liter Alkohol Papier färbt, und in 1,0, 0,5 und 0,1 normale Lösungen der Säuren taucht. Die Farbe des Papiers variirt von Roth über Blaugrün und verschiedene Abstufungen von Violett zu Blau. Die Reihenfolge CCl_3COOH, $CHCl_2COOH$, $CH_2ClCOOH$, CH_3COOH in Bezug auf die Stärke lässt sich zum Beispiel sehr gut auf diese Weise demonstriren.

Apparate und Methoden.

Voltameter. — Für das Metallvoltameter sind die beiden Metalle Kupfer und Silber von besonderer Bedeutung, und haben

1) Amer. Chem. Journ. **23**. 404—408.
2) Rec. des travaux chim. des Pays-Bas. **18**. 299—302 (1899).

deshalb wiederum eine eingehende Untersuchung in Bezug auf ihr elektrochemisches Aequivalent durch Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod erfahren.[1] Untersuchungen von Gore[2], Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick[3], Gray[4], Shaw[5], Vanni[6], Gannon[7] und Beach[8] haben konstatirt, dass das elektrochemische Aequivalent des Kupfers durch Nebenreaktionen beeinflusst wird, und zwar dass der Sitz der Unregelmässigkeit die Kathode ist. Verff. sind durch eingehende Untersuchungen zu ziemlich denselben Resultaten wie Förster und Seidel[9] gekommen, die sie folgendermaassen zusammenfassen: 1. Kupfer löst sich langsam in angesäuertem Kupfersulfat, auch unter Wasserstoffatmosphäre. Ungefähr scheint der Verlust an elektrolytisch reinem Kupfer der Oberfläche proportional zu sein. 2. Da die Wirkung einer 0,2 normal-sauren Lösung wenig verschieden von der einer 0,02 normal-sauren ist, können weder die $\overset{+}{H}$- noch die $\overset{--}{SO_4}$-Ionen an den Nebenreaktionen schuld sein. 3. Ungefähr ist die Wirkung der Konzentration des $CuSO_4$ proportional; ohne $CuSO_4$ ist auch bei Gegenwart bedeutender Mengen Schwefelsäure die Wirkung gering, wenn Sauerstoff abgesperrt ist. Es müssen also die Kupferionen das Wirksame sein, und zwar wird das Kupfer nach der Reaktion



$$\overset{++}{Cu} + Cu = 2\overset{+}{Cu}$$

gelöst, d. h. es bildet sich Cuprosulfat. 4. Sauerstoffanwesenheit erhöht die Geschwindigkeit der Auflösung bedeutend, wahrscheinlich in Folge der Reoxydation des Cuprosulfats zu Cuprisulfat. 5. In neutraler Kupfersulfatlösung bedecken sich die Kupferplatten mit Kupferoxydul, eine Erscheinung, die ganz unabhängig von der vorigen ist, durch Hydrolyse des Cuprosulfats erklärt wird und in saurer Lösung nicht eintreten kann. 6. Temperatur erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit; auch wird das Gleichgewicht zwischen Cuprosulfat, Kupfer und Cuprisulfat durch Erhöhung der Temperatur mehr zu Gunsten des Cuprosalzes verschoben. 7. Rohrzucker und andere neutrale Salze

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 321—347.
2) Nature **25**. 473 (1882).
3) Phil. Transact. **175**. 458 (1884).
4) Phil. Mag. (5) **22**. 389 (1886); **25**. 179 (1888).
5) Brit. Ass. Rep. **1886**. 318; Phil. Mag. (5) **23**. 138.
6) Wied. Ann. **44**. 214 (1891).
7) Proc. Roy. Soc. **55**. 66 (1894).
8) Am. Journ. of science (3) **46**. 81 (1893).
9) Jahrb. **4**. 18 (1897).

haben keinen Einfluss, 8. hingegen vermindert Zusatz von viel Na_2SO_4 die Auflösung des Kupfers, da durch denselben nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der Cupriionen herabgedrückt wird.

Die von Schuster[1] bestrittene Auflösung des Kupfers durch Kupfersulfat wurde dadurch nachgewiesen, dass die Sulfatlösung einen Kreis durchlief, in dessen einem Theile sie erwärmt und mit Kupfer in Berührung gebracht, im andern Theile abgekühlt wurde, wodurch sich das im warmen Theile aufgelöste Kupfer wieder abschied. Der Grund ist der, dass die Reaktion $\overset{++}{Cu} + Cu \rightleftarrows 2\overset{+}{Cu}$ bei höherer Temperatur mehr im Sinne der Gleichung von links nach rechts, bei niederer Temperatur mehr im umgekehrten Sinne verläuft.

Man wird also bei voltametrischer Verwendung des Kupfersulfats die Lösung möglichst kalt halten, ferner sauer, um Hydrolyse zu vermeiden; die Lösung wird möglichst verdünnt zu wählen sein, doch nicht so, dass sich Wasserstoff mit ausscheidet, und die Luft wird fern zu halten sein. Doch auch unter diesen Umständen wird die Elektrolyse noch zu wenig Kupfer ergeben. Hinzufügen von Cuproionen, was Förster und Seidel vorschlugen, halten Verff. nicht für angängig, da das positivere Cuproion bei grösseren Stromdichten mit abgeschieden werden würde, der Niederschlag also zu gross ausfallen würde, wie ja auch aus einer Zink- und Kupfersulfatlösung Messing abgeschieden wird, wenn das Konzentrationsverhältniss $\overset{++}{Zn} : \overset{++}{Cu}$ nur gross genug ist.

Gray (l. c.) hat die Abhängigkeit des Fehlers von der Stromdichte untersucht und ist zu Resultaten gekommen, die von Verff. im Wesentlichen bestätigt werden. Fig. 14 enthält auf der Abscisse die Stromdichten, auf der Ordinate die Ausbeute an Kupfer in Prozenten des grössten überhaupt erlangten Niederschlages. Man sieht, dass bei Stromdichten über 0,02 Amp./qcm der Niederschlag viel zu gering ist wegen Mitausscheidung des Wasserstoffes, bei etwa 0,01 Amp./qcm am grössten, um bei geringeren Stromdichten wieder zu fallen, wo die oben erwähnte Wiederauflösung des Kupfers mehr in den Vordergrund tritt.

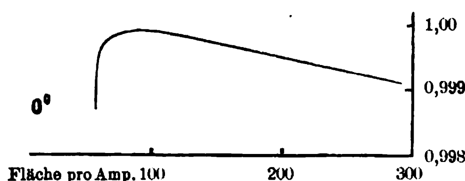


Fig. 14.

Silber. Als die Kupfervoltameter mit Silbervoltametern verglichen werden sollten, stellten sich auch in letzteren Unregelmässig-

1) Proc. Roy. Soc. **55**. 84 (1894).

keiten heraus, wie sie ja auch von Kahle[1] gefunden worden sind, und zwar schien es, als ob die Silberniederschläge etwa um 0,05% zu gross sein könnten. Da mechanische Okklusion von Feuchtigkeit durch die Silberkrystalle durch Analysen als nicht vorhanden erwiesen wurde und sich ferner zeigte, dass anhaltendes Waschen und Digeriren mit Wasser oder Silbernitrat den Niederschlag nicht veränderte, wenn es nicht in der Wärme geschah, so war anzunehmen, dass der Fehler sich bei der Elektrolyse einschleicht. Verff. besprechen zunächst die früheren Arbeiten, die zum Theil im Jahrbuch noch nicht berücksichtigt sind. Rayleigh und Mrs. Sidgwick[2] fanden, dass grosse Kathoden höhere Werthe ergeben als kleine, und warme Lösungen höhere als kalte (bis 0,1%). Schuster und Crossley[3] fanden, dass die Niederschläge im Vakuum grösser als die in Luft, und diese grösser als die in einer Sauerstoffatmosphäre waren. Dasselbe fand Myers[4]. Gleichzeitig bildet sich nach Schuster und Crossley an der Anode Silbersuperoxyd, das in unerklärter Weise den Niederschlag verringert. Der Unterschied von kleinen und grossen Kathodenschalen, den Rayleigh gefunden hatte, verschwindet, wenn gleiche Anodengrösse gewählt wird, d. h. die Nebenreaktion findet an der Anode statt. Rodger und Watson[5] fanden, dass ein gebrauchter Elektrolyt schwerere Niederschläge giebt, und dass zugesetzte Säure bei starkem Strom verschwindet und die Lösung dann sehr viel zu schwere Niederschläge ergiebt. Sie nehmen die Existenz eines Silbersubsalzes mit einem schwereren Silberion an. Aus allen diesen und den von Kahle[6] und Guthe und Patterson[7] veröffentlichten Arbeiten schliessen Verff., dass sich an der Anode ein silberhaltiges Reduktionsmittel (das durch Sauerstoff zerstört wird) bildet, das zu schwere Abscheidungen veranlasst. Dasselbe wird durch Silbersuperoxyd oxydirt, woraus sich die Beobachtung von Schuster und Crossley erklärt. Die Bildung des Reduktionsmittels ist mit Vermehrung der Wasserstoffionen verbunden, es ist also eine Säure, die in warmen Lösungen wirksamer ist als in kalten.

Verff. halten nun diese an der Anode gebildete Substanz von der Kathode durch Einschalten eines Pukal'schen porösen Thon-

1) Jahrb. **5**. 27 (1898).
2) Phil. Transact. **175**. 458 (1884).
3) Proc. Roy. Soc. **50**. 344 (1892).
4) Jahrb. **2**. 33 (1895).
5) Phil. Transact. **186**. 631 (1895).
6) Jahrb. **5**. 27 (1898).
7) Ib. **5**. 180 (1898).

cylinders fern und erreichen so Uebereinstimmungen von 0,002 %. Mit einem solchen „Normalvoltameter“ bei 20° (Platintiegel mit Ausguss als Kathode, Silberstab mit Filtrirpapier umwickelt als Anode, zwischen beiden eine Pukal’sche Thonzelle, in der die Flüssigkeit durch einen Heber niedriger gehalten wird als in dem Kathodenraum, damit Diffusion von jenem in diesen vermieden wird, 10prozentiges Silbernitrat, das Ganze mit einem Häuschen bedeckt) wurden andere Voltametertypen verglichen. Die folgende Tabelle enthält die kurze Beschreibung der Typen und daneben die in ihnen gewonnenen Silbermengen bezogen auf das Normalvoltameter bei 20° = 1.

Kathode ein Tiegel mit Ausguss, Anode in Filtrirpapier ohne Thondiaphragma	1,00081
Methode von Lord Rayleigh, Kathode im Gefäss, Anode eine Platte in Filtrirpapier, 20°	1,00083
Dasselbe bei 0°	1,00040
Methode von Patterson und Guthe, gebrauchter, mit Ag_2O gesättigter Elektrolyt (vergl. Kahle)	1,00203
Normalvoltameter, aber bei 60°	1,00068
Dasselbe bei 0°	1,00015

Berücksichtigt man rechnerisch die hierdurch festgestellten Fehlerquellen, so erhält man aus den Messungen der früheren Autoren folgende Aequivalentgewichte (Rayleigh erhitzte das gewonnene Silber beim Auswaschen):

Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick . .	$\frac{0,0011179}{1,00082} = 0,0011170$
Fr. und W. Kohlrausch	$\frac{0,0011183}{1,00082} = 0,0011174$
Kahle (frische Lösungen)	$\frac{0,0011182}{1,00082} = 0,0011173$
Patterson und Guthe	$\frac{0,0011192}{1,00203} = 0,0011174$
Verff. (s. w. u.)	$= 0,0011172$

Vergleich von Silber und Kupfer. Verff. bestimmten die Niederschläge von Kupfer auf zwei Platten bei gleichen Strommengen, deren Grössen sich wie 1:2 verhielten, und extrapolirten mit der Differenz auf die Plattengrösse Null. Nimmt man diesen Werth als die obere, den wirklich gefundenen Werth als die untere Grenze, so ergeben sich, verglichen mit dem Normalsilbervoltameter, die Werthe 63,598 und 63,615 für das Atomgewicht des Kupfers in guter Uebereinstimmung mit dem früher von Richards auf chemischem Wege gefundenen Werthe 63,604, während das gewöhnliche Silbervoltameter, als Vergleich benutzt, die

Werthe 63,547 und 63,563, also zu wenig ergiebt. Der Werth 63,604, verglichen mit dem Aequivalent des Silbers 0,0011172, ergiebt 0,0003292 als das Aequivalent des Kupfers pro Amperesekunde. Somit entsprechen 96610 Coulombs einem Gramm-Aequivalent.

Aus der Zusammenfassung sei noch Folgendes erwähnt. Die meisten Beobachtungen von Förster und Seidel finden Bestätigung, doch giebt eine mit Cuprosalz gesättigte Kupfersulfatlösung zu hohe Resultate. Der Wasserstoff scheidet sich mit aus, wenn die Stromdichten bei gegebener Konzentration zu gross sind, oder die Konzentration der $\overset{++}{Cu}$-Ionen im Verhältniss zu der der Wasserstoffionen bei gegebener Stromdichte zu klein ist, und ist von Einfluss, auch wenn man die Wasserstoffabscheidung noch nicht beobachtet; dies äussert sich durch schwammige Form des Kupfers. Die Abweichungen zwischen den chemischen Atomgewichten von Kupfer und Silber und ihren elektrochemischen Aequivalenten ist erklärt, so dass das Faraday'sche Gesetz mit zwei Kationen strenger als je bestätigt ist.

J. F. Merill hält es für nöthig, zu prüfen, ob die anderweitig beobachteten Unregelmässigkeiten im Silbervoltameter nicht etwa „are due to any change in the carrying capacity of the silver ions“, und prüft deshalb den Einfluss von Temperatur, Druck, von gebrauchten Lösungen und der Grösse der Anoden auf den Niederschlag des Silbervoltameters.[1] Zwei Silbervoltameter wurden hintereinander geschaltet, beide ganz gleich behandelt, abgesehen von dem Faktor, dessen Einfluss bestimmt werden sollte, und verglichen. Verf. behauptet, dass der Luftdruck, unter dem das Voltameter steht, bis 103 Atmosphären keinen Einfluss hat. Auch bei einem Temperaturunterschied von 90° findet Verf. keinen Unterschied. Die Niederschläge aus Lösungen von 0° sind feinkörnig und schneeweiss, die aus Lösungen von 90° dagegen grobkörnig und grau. Geschmolzenes Silbernitrat giebt einen etwas schwereren Niederschlag als Lösung, doch sind die Unterschiede so klein, dass Verf. sie auf Verunreinigungen des $AgNO_3$ zurückführt (und übersteigen auch nicht viel die Versuchsfehler des Verf., der bei den anderen Versuchen einen Unterschied von 0,06 % unberücksichtigt lässt). Gebrauchte Lösungen ergaben einen 1,160-, nach sehr häufigem Gebrauch einen 1,7 mal so grossen Niederschlag als frische. Die Grösse der Anoden ist ebenfalls ohne Einfluss. Vergl. dagegen voriges Referat.

Ein Gasvoltameter, dem sie den Namen Amperemanometer geben, beschreiben G. Bredig und O. Hahn.[2] Dasselbe be-

1) Physic. Rev. 10. 167—174.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 259—260.

ruht auf dem von Ostwald angegebenen Prinzip, die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, die ja ein Maass des Stromes ist und zu deren Bestimmung Zeit- und Volummessung nöthig sind, als Druck zu messen, so dass die Messung auf nur eine Grösse reduziert wird. Fig. 15 lässt das Prinzip leicht ersehen. *b* und *c* sind Nickelelektroden in Natronlauge (2 %), isolirt durch Glasstäbe; das nach oben entweichende Knallgas setzt die etwa mitgerissene Flüssigkeit in dem Schlangenrohr *d* und der Watte *e* ab und entweicht durch die Kapillare *f*; dieselbe

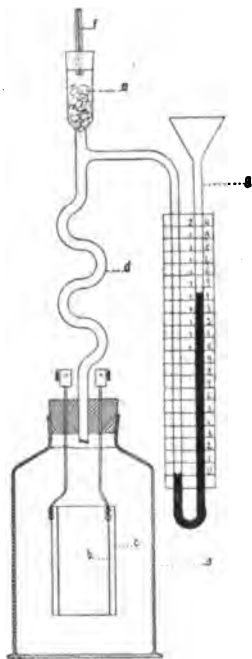


Fig. 15.

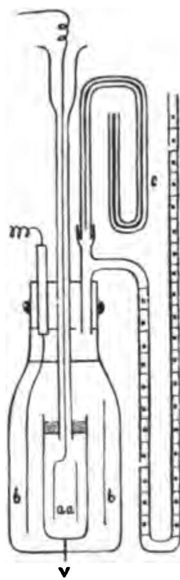


Fig. 16.

kann durch andere Kapillaren ersetzt werden, deren Dimensionen so abgepasst sind, dass der Ueberdruck in dem Apparat, bestimmt durch die Differenz von Entwicklungs- und Ausströmungsgeschwindigkeit durch die Kapillare, pro Ampere das Wassermanometer *g* um 1, 10 u. s. w. cm heraufdrückt.

Einen ganz ähnlichen Apparat beschreibt A. Job: Das Amperemanometer und seine weitere Anwendung in der Elektrochemie.[1] Fig. 16 zeigt die Anordnung. Zunächst sind Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt, so dass man die Gasentwicklung in beiden gesondert beobachten kann, weshalb das

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 421—423 (1901).

Instrument auch für die Bestimmung von Nebenreaktionen an den Elektroden, bei denen Gas verbraucht wird, benutzt werden kann, z. B. für die Verfolgung der Elektrolysenvorgänge des Natriumchlorids nach Oettel. *aa* und *bb* sind die Elektroden, *c* ist die Ausströmungskapillare. Das Mitreissen der Flüssigkeitstheilchen sucht Job durch eine Petroleumschicht über dem Elektrolyten zu vermeiden.

Bredig und Hahn[1] halten in einer späteren Veröffentlichung die Petroleumschicht für nicht genügend. Im Uebrigen behandeln sie die Prioritätsfrage, die dadurch, wenigstens für das Patentamt erledigt ist, dass schon früher ein Apparat ähnlichen Prinzips veröffentlicht wurde.[2]

Den Hoffman'schen Wasserzersetzungsapparat will H. Rebensdorf[3] dadurch verwendbarer als Voltameter machen, dass er die kleine Zeit misst, die bei dem Ansteigen der Flüssigkeit in dem mittleren langen Trichterrohr von einer Marke zu einer anderen vergeht, wobei die obere Marke so gewählt ist, dass Reduktion des Gasvolumens auf Atmosphärendruck nicht nöthig ist.

Unberührt von Originalität, nur ausgezeichnet durch zwecklose Komplizirtheit ist eine Erfindung eines elektrolytischen Strommessers von C. O. Bastian[4], dessen Prinzip darauf beruht, dass die Abnahme der Flüssigkeit in einem graduirten Knallgasvoltameter gemessen wird.

Galvanometer. — Eine Anzahl Messinstrumente, Galvanometer und Elektrometer aus der schwer zugänglichen Patentlitteratur, wurde von H. Armagnat[5] beschrieben.

Ein astatisches Panzergalvanometer und ein unastatisches Kugelpanzergalvanometer beschreiben H. du Bois und H. Rubens[6], ersteres ein vierspuliges Galvanometer, das zweite ein zweispuliges, bei denen Hauptaugenmerk auf Einfachheit der Konstruktion, Leichtigkeit und bequeme Transportfähigkeit, vor Allem auf sehr wirksamen Schutz gegen äussere Störungen gelegt ist. Für jedes sind zwei auswechselbare Magnetgehänge vorgesehen, für das astatische Instrument von 300 und 60 mg Schwere, für das andere 150 und 30 mg. Die Galvanometer sind in einem künstlichen Störungsfeld von 0,015 gr/cm/sec geprüft worden, während die in der Praxis vorkommenden Störungen 0,001 selten überschreiten.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 453 (1901).
2) Electrical Review **46**. 697.
3) Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. **13**. 332—333.
4) Verein. Staat. Nordam. Pat. Nr. 626135 (1899).
5) L'Éclair. électr. **23**. 130—140.
6) Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**. 65—78; (Wied.) Ann. d. Phys. (4) **2**. 84—95.

Verff. schlagen als Norm für die Angabe der Empfindlichkeit folgende Definitionen vor, die auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf keinen Widerspruch erfahren haben. Die Stromempfindlichkeit S_s ist die dauernde Ablenkung in Skalentheilen pro Mikroampere, wenn der Skalenabstand 1000 Theile, die (volle ∾) Periode 10 sec beträgt. Die ballistische Empfindlichkeit S_b ist der Ausschlag in Skalentheilen pro Mikrocoulomb unter denselben Bedingungen. Die normale Empfindlichkeit $\mathfrak{S}_s$ und $\mathfrak{S}_b$, die den Widerstand R der Spulen eliminirt, sei

$$\mathfrak{S}_s = \frac{S_s}{\sqrt{R}}, \quad \mathfrak{S}_b = \frac{S_b}{\sqrt{R}}.$$

So sind die normalen Empfindlichkeiten der Panzergalvanometer bei den Spulen von 5 Ω:

			$\mathfrak{S}_s$	$\mathfrak{S}_b$
Unastatisches Kugelpanzergalvanometer,	schweres	Magnetgehänge	80	50
„ „	leichtes	„	800	500
Astatisches Panzergalvanometer,	schweres	„	160	100
„ „	leichtes	„	1000	630

Hier sind abgerundete Zahlen, auf 1000 Skalentheile, 10 sec und 1 Ω bezogen, angegeben.

Um ein Spiegelgalvanometer mit weitem Messbereich herzustellen, hat W. Thiermann[1] ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer mit 20 Ω Kupferwiderstand und der Empfindlichkeit von 3×10^{-8} Amp. pro mm Ausschlag und 1 m Skalenabstand, mit einem Widerstandssatz versehen, der die Empfindlichkeit von 0,0007—750 Volt zu variiren gestattet. Proportionalität der Stromstärke und der Ausschläge bis 250 mm und fehlende elastische Nachwirkung sind vorausgesetzt. Der Widerstandskasten lässt folgende Schaltungen zu: 1. 563,3 Ω sind dem Instrument vor-, 120,7 Ω parallelgeschaltet, so dass das Ganze 100 Ω hat. Für Messungen zwischen 0,0007—2,5 Volt werden dieser Anordnung von 100 Ω Widerstände von 0, 200, 900, 2900, 9900, 29900, 99930 Ω vorgeschaltet, denen die Empfindlichkeiten 0,00003, 0,0001, 0,0003, 0,001, 0,003, 0,01 Volt entsprechen, für Ausschläge von 70—250 Skalentheilen. Für höhere Spannung erhält die Anordnung von 100 Ω einen Widerstand von 50 Ω parallel geschaltet, und einen variablen Widerstand von 0, 350, 1350, 4850 resp. 14850 Ω in Serie geschaltet, und das Ganze wird mit einem dritten Widerstand von 99930 Ω in Serie geschaltet; hiermit kann man zwischen 70 und 250 Skalentheilen 2,1—750 Volt messen, so dass der Messbereich von 0,0007 bis 750 Volt erreicht ist.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 21. 211—214.

Ballistisches Oscillometer, Messung der Elektricitätsmenge und der elektrischen Energie konstanter Ströme von A. und V. Guillet.[1] Für ein im Inneren einer vom Strom durchflossenen Spule schwingendes weiches Eisenstück oder Drahtspule ist das Produkt Schwingungsdauer mal Stromstärke konstant, die Anzahl Schwingungen pro Sekunde also der Stromstärke proportional. Durch geeignete Anorduung kann man den schwingenden Körper in Bewegung erhalten.

Ein Elektrodynamometer für Spiegelablesung für technische Zwecke, sowie ein Universalinstrument für Spannungs-, Strom- und Widerstandsmessung beschreibt J. Kollert.[2] Es handelt sich in der Arbeit um Konstruktionseinzelheiten, die in einem kurzen Auszuge nicht wiedergegeben werden können.

Widerstände. — Das von Heraeus[3] in den Handel gebrachte Widerstandsmaterial (Mischung von Thon etc. und Platinpulver) ist von F. Haber[4] gründlicher Misshandlung durch chemische Dämpfe, Ueberlastung, Erhitzung von aussen unterzogen worden, ohne dass es gelitten hätte. Es werden jetzt Widerstände bis 7000 Ω hergestellt. 1000 Ω-Widerstände in 112 Volt kurz geschlossen wurden zwar sehr warm, ohne aber ihre Leitfähigkeit zu ändern. Dieselben wurden auch von V. Rodt[5] beschrieben.

Feussner[6] konstruirte eine neue Form elektrischer Widerstände, die stärkere Ströme ertragen und eine geringere Kapacität haben als die alten Formen. Er wickelt plattgewalzten Konstantandraht auf Glimmerscheiben, und befestigt sie mit Lack. Stärkere Drähte werden gewellt und sitzen so von selber auf den Glimmerplättchen fest. Solche Widerstandssätze (sie sind in gut ventilirten Kästen untergebracht) sind fast frei von Induktion und Kapacität und vertragen ganz erhebliche Belastung.

Die Manganindrähte haben auch nach längerem Erwärmen keinen unveränderlichen Widerstand, derselbe wird erst nach längerem Gebrauch erreicht. M. Th. Edelmann veröffentlicht einige Bemerkungen über die Herstellung von Präcisionsrheostaten und -brücken,[7]

---

1) Comptes rendus **130**. 1549—1551.
2) Elektrotechn. Zeitschr. **21**. 788—794.
3) Jahrb. **6**. 52 (1899).
4) Zeitschr. für Elektroch. **7**. 269—270.
5) Elektrotechn. Zeitschr. **21**. 847—848.
6) Ib. **20**. Heft 34 (1899).
7) Ib. **21**. 807—808.

in denen er die Herstellung neuer konstanter Sätze von Manganinwiderständen mit Korrektionszweigen beschreibt.

M. Th. Edelmann beschreibt zugleich[1] drei umkehrbare Wheatstone'sche Präcisionsbrücken, deren Prinzip darauf beruht, dass die als Messdraht dienenden Widerstände durch einfache Stöpselung gegeneinander vertauscht werden können.

Die Genauigkeit der Ablesung auf einer Brückenwalze kann man durch Zusatz von Widerständen auf beiden Seiten erhöhen. Abegg[2] schlägt vor, an beide Seiten zwei ungleiche Widerstände von demselben (I) und 8 fachen (VIII) Widerstand der Brücke zu schalten. Schaltet man

VIII — I — Brücke — VIII — I,

so wird die Messgenauigkeit des ersten und letzten Zehntels der Brücke verzehnfacht, schaltet man

VIII — Brücke — I oder I — Brücke — VIII,

so verzehnfacht sich die Genauigkeit des zweiten und vorletzten Zehntels der Brücke.

Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hülfe eines Lippmann'schen Kapillarelektrometers von J. L. R. Morgan[3] beruht darauf, dass ein Leclanché-Element durch einen blanken Manganindraht von 1 m Länge und von 50 Ω in Serie mit 13 Spulen von je genau gleichem Widerstand kurzgeschlossen wird. Die zu messende elektromotorische Kraft wird gegen den Draht (durch einen Schleifkontakt) und eine ihrer ungefähren Grösse entsprechende Spulenzahl geschaltet, und durch Verschieben des Gleitkontaktes die EMK an ihren Enden gleich Null gemacht. Richtet man dieses Leclanché-Element, etwa durch Einschalten von Widerständen, so ein, dass an den Enden des ganzen Brückendrahtes 1,4 Volt sind, so kann man jede elektromotorische Kraft zwischen 0 und 1,4 Volt auf 0,002 Volt genau direkt ablesen.

In einer von H. Luggin angegebenen Anordnung des Gefälldrahtes für Polarisationsmessungen, die von F. Haber beschrieben wird[4], wird der Gefälldraht durch eine automatische Manipulation (Drehung einer Scheibe) an beliebige Stellen zwischen neun Spulen eingeschaltet, die von gleichem Draht wie der Gefälldraht (1 m. Platiniridium, 10 % Ir.) gewickelt sind. Man hat also in Wirklichkeit

1) Elektrotechn. Zeitschr. 21. 979—980.
2) Physik. Zeitschr. 1. 179.
3) Journ. of Am. Chem. Soc. 22. 202—204.
4) Zeitschr. für Elektroch. 7. 13—15.

eine 10 m lange Brücke, in der man den Brückendraht nach Belieben dasjenige Zehntel bilden lassen kann, auf welchem die genaue Einstellung des Schleifkontaktes erfolgen soll. Bildet der Draht z. B. das fünfte Zehntel der Brücke und ist man mit dem Schleifkontakt an sein Ende gelangt, so würde man, um ihn zum sechsten Zehntel zu machen, erst wieder mit dem Schleifkontakt zu seinem Anfang zurückgehen müssen; das ist dadurch vermieden, dass beim Weiterdrehen der Scheibe selbstthätig der gespannte Draht kommutirt wird. Wegen der Einzelheiten der Vorrichtung, sowie auch wegen der Anordnung des Drahtes selber muss auf die Figuren des Originals verwiesen werden.

Elektroden und Elektrolysenapparate. — Eine veränderte Form der Taucheelektroden schlägt R. Abegg[1] vor. Er vermeidet die von Kohlrausch benutzten Doppelkapillaren, die zum Zerspringen neigen, schmilzt die in die Elektroden geschweissten Platindrähte in eine Glasröhre und schiebt einen Milchglasstreifen zur Isolation dazwischen. Der Hauptvorteil ist die Vermeidung von Quecksilber. Uebrigens sind ähnliche Elektroden auch früher schon von Kohlrausch empfohlen worden.

Die Rührelektrode mit gasdichtem Verschluss nach W. Löb[2] ist hauptsächlich dadurch gekennzeichnet, dass die sich drehende Welle, die die Elektrode und zugleich die Rührflügel trägt (Fig. 18), gegen die als Lager dienende und in den Stopfen des Elektrolysirgefässes luftdicht eingefügte Glasröhre mit Quecksilber abgedichtet ist. Die vom Verf. mitgeteilte Form leidet darunter, dass sich die Quecksilberdichtung im Elektrolysirgefäss befindet, wie Neumann[3] hervorhebt. Derselbe beschreibt einen Rührer mit gasdichtem Verschluss, dem man leicht die Elektrode anfügen kann; in Fig. 17 ist *A* und *B* die Vorrichtung zur Quecksilberdichtung, *P* der Kork, von dem das Ganze gehalten wird, *G* ein Abzugsrohr für die zu messenden Gase.

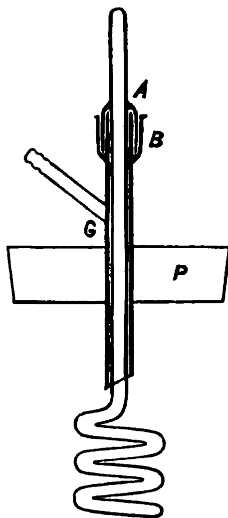


Fig. 17.

1) Physik. Zeitschr. 1. 195.
2) Zeitschr. für Elektrochem. 7. 117—119 u. 386.
3) Ib. 7. 359.

Eine vollständige Elektrolysirzelle mit Quecksilber als Kathode beschreibt W. Löb[1] an einer anderen Stelle, die aus der Fig. 18 ohne Weiteres verständlich ist. Quecksilber ist schwarz dargestellt. Unten an der Rührelektrode sitzen Metallrührer, die zugleich die eine Elektrode bilden. Das Gefäss trägt ausserdem ein Thermometer und ein Gasabzugsrohr.

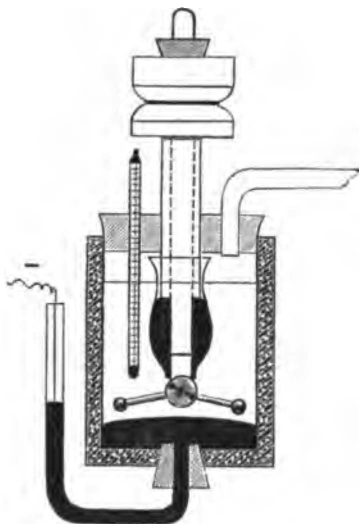


Fig. 18.

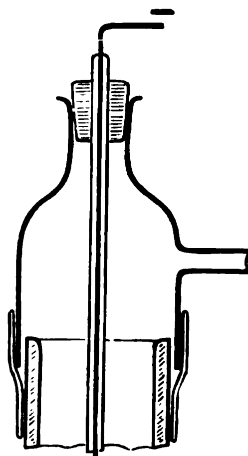


Fig. 19.

Zur Verfolgung elektrolytischer Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffes dient ein Apparat von K. Elbs[2], den er bereits 1890 benutzte, aber nicht veröffentlichte; derselbe gestattet das Auffangen des bei der Elektrolyse entwickelten Gases und die Verfolgung der Oxydations- resp. Reduktionsprozesse im Elektrolyten durch Messung der an dem Faraday'schen Gesetze fehlenden Gasmenge. Die betreffende Arbeit wurde damals von der Publikationskommission der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zurückgewiesen, das dort angewendete Verfahren ist aber jetzt von grosser Wichtigkeit. Elbs setzt auf eine Thonzelle einen Glashut, wie Fig. 19 zeigt, der mit der Thonzelle durch ein darüber gezogenes Gummistück dicht verbunden ist. Durch den Kork geht die Elektrode und seitlich ist das Gasabzugsrohr angesetzt.

Ein auf demselben Beobachtungsprinzip der in der Lösung stattfindenden Reaktionen, ein Prinzip, das von Oettel bei der Chlorat-

1) Zeitschr. für Elektrochem. 7. 303 u. 324.

2) Ib. 7. 119—220.

bildung zuerst benutzt wurde, verbunden mit der Uebertragung der Entwicklungsgeschwindigkeit des Elektrodengases in Druck ist in dem Apparat von A. Job enthalten; vergl. S. 30.

Ein von Étard konstruirter Apparat, der die Elektrolyse unter Druck gestattet, war auf der Pariser Ausstellung ausgestellt. Fig. 20 giebt ihn wieder.[1] In den Enden eines oval sich schliessenden Stahlrohres sind konische Oeffnungen ausgespart, in welche Porzellanstöpsel genau eingepasst sind. Diese mit entsprechenden Bohrungen versehenen Stöpsel isolieren einen durch sie in das Rohr eingeführten Platindraht. Letzterer dient während der Elektrolyse als Anode, das Rohr als Kathode. Die Porzellanstöpsel werden durch Kappen, welche

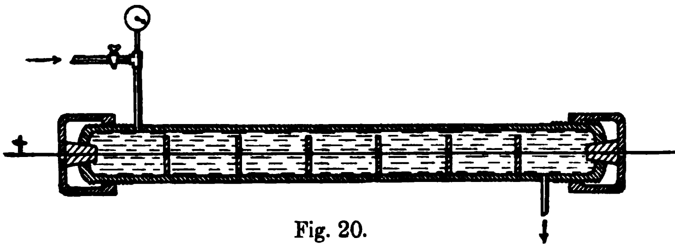


Fig. 20.

auf die mit Gewinde versehenen Rohrenden geschraubt werden können, fest in die Oeffnungen gedrückt. In die Rohrwand sind Flüssigkeitsleitungen und Manometerrohre eingesetzt.

Wehnelt-Unterbrecher (Fortsetzung von Jahrbuch 5. S. 51). — Die Arbeit von C. Heinke, Ueber Wellenstromerreger[2], beschäftigt sich mit der Theorie des Wehnelt-Unterbrechers, und ist rein physikalischen Interesses. Die Energiemessungen am Unterbrecher lassen sich mit der Theorie der „Wellenströme" nach Verf. gut vereinigen; (er bezeichnet einen von Sinusstrom überlagerten Gleichstrom als Wellenstrom). Verf. nennt deshalb den Apparat Wellenstromerreger.

Nach O. M. Corbino[3] ist die von Simon aufgestellte Theorie insofern unvollständig, weil sie nicht diejenige Wirkung der Selbstinduktion in Betracht ziehe, die durch Wärmeentwicklung an der Anode bei jeder Unterbrechung zu Tage tritt. Durch Versuche wird dies erläutert. Von den Versuchen des Verf. sei folgender erwähnt. Schliesst man eine Stromquelle durch einen Wehnelt-Unterbrecher und eine Drahtspirale kurz, so dass der Unterbrecher funktionirt, so hört

1) Borchers, Zeitschr. für Elektrochem. 7. 245—246.

2) (Wied.) Ann. d. Physik (4) 1. 326—351, 441—461.

3) Il nuov. Cim. (4) 11. 62—68.

dies auf, wenn in die Spirale ein Eisenkern gesteckt wird. Schaltet man statt dessen einen Widerstand von der Grösse ein, dafs der Strom gerade kontinuirlich wird, so wirkt der Eisenkern umgekehrt; wird er in die Spirale gesteckt, so spricht der Unterbrecher an, wird er wieder herausgezogen, so wird der Strom wieder kontinuirlich.

Ruhmer[1] fand die Unterbrechungszeiten in guter Uebereinstimmung mit dem Simon'schen Wirkungsgesetz. In einer anderen Arbeit wird das Simon'sche Gesetz auch an dem von Simon beschriebenen Lochunterbrecher bestätigt. Verf. bestimmte bei verschiedenen Werthen der Selbstinduktion die Unterbrechungszeiten auf stroboskopischem Wege, oder mit einer von W. König angegebenen Methode der Messung der Schwingungen.

Eine grössere Reihe von Beobachtungen über unsymmetrische Ströme, im Sekundärkreis eines Transformators durch Unterbrechung des Stromes im Primärkreis mittels eines Wehnelt-Unterbrechers erhalten, veröffentlichte O. M. Corbino.[2] Ein durch einen Wehnelt-Unterbrecher beeinflusster Strom erregt mittels eines Transformators einen Sekundärstrom, der ein Ampèremeter, einige ihm parallel geschaltete Glühlampen und einen Ruhmkorf-Elektromagneten enthielt. Wenn der wirkende Strom 3 Amp. betrug, so rührte sich der Strommesser nicht, auch blieb der Elektromagnet unmagnetisch. Wurde jedoch in den Stromkreis ein Funkenintervall geschaltet, so leuchteten die Lampen heller, das Ampèremeter schlug im Sinne des Eröffnungsfunkens aus, der Magnet wurde erregt, und in dem Funkenintervall erschienen blaue Lichtstreifen, die mehr als die Hälfte der Zeit zwischen zwei Unterbrechungen einnahmen. Nach einiger Zeit aber wurde der Ton des Unterbrechers plötzlich tiefer, die Lampen leuchteten weniger, das Ampèremeter zeigte geringeren Ausschlag, und in dem Funkenintervall trat statt des blauen Lichtbogens eine purpurfarbige Kalotte auf der für den Oeffnungsstrom negativen Elektrode auf, die schliesslich glühend wurde. Entfernt man den Elektromagneten, so treten diese Erscheinungen noch intensiver auf. Verfasser sucht eine Erklärung zu geben, die aber noch durch weitere Versuche gestützt werden muss. In einer späteren Arbeit beobachtete Corbino[3] die Abhängigkeit dieser Erscheinung von äusseren Umständen. Die Zeit, nach welcher der Uebergang

---

1) Physik. Zeitschr. 1. 166—167.
2) Il nuov. Cim. (4) 11. 145—149.
3) Rendic R. Accad. dei Lincei Roma (5) 9. II, 102—107.

von dem blauen Lichtbogen zu den rothen funkenartigen Entladungen stattfindet, ist von der Oberfläche der Kugeln des Funkenintervalles abhängig, bei Kohle tritt er garnicht ein. Abkühlung der negativen Kugel durch Wasser, ebenso wie Erwärmen durch eine Flamme, verhindert den Uebergang, oder bewirken, wenn die rothen Entladungen vorhanden sind, das Wiedererscheinen des blauen Bogens. Eine Selbstinduktion beschleunigt den Uebergang von blau zu roth.

E. Ruhmer[1] zeigt, dass die Unterbrechungen des Wehnelt-Unterbrechers, weder des von Wehnelt noch des von Simon angegebenen Typus, regelmässig sind. Ferner[2] untersuchte er das Verhalten dreier Unterbrecher mit verschieden grosser aktiver Elektrode (9,18, 18,35 resp. 27,13 qmm) in Parallelschaltung. Zwei oder mehrere parallele Unterbrecher sind einem Unterbrecher äquivalent, dessen Platinstiftoberfläche (resp. Lochquerschnitt) gleich der Summe der Oberflächen (resp. Lochquerschnitte) jener ist. Die Unterbrecher in Parallelschaltung unterbrechen genau synchron (wie zu erwarten war); soll das nicht der Fall sein, so muss man Selbstinduktionen passender Grösse den Unterbrechern vorlegen.

G. Pacher[3] beschreibt einige Versuche mit dem Unterbrecher, die aber auf die Theorie desselben keine Schlüsse zu ziehen gestatten.

E. Rothé[4] änderte einen mit dem Unterbrecher in Serie geschalteten Widerstand aus Kupfersulfatlösung. Ist derselbe gross genug, so wird der Unterbrecher einfach elektrolysirt, in einem Falle mit 4 Amp.; wurde der Widerstand verkleinert, so stieg die Stromstärke auf 11,5 Amp., um bei geringster weiterer Aenderung plötzlich auf 2,5 Amp. mit Stromschwankungen zu fallen; jetzt bleiben auch bedeutende Widerstandserhöhungen ohne Einfluss, der Unterbrecher wirkt als solcher weiter. In einer andern Arbeit[5] fand Rothé, dass bei Thätigkeit des Unterbrechers die an demselben Kabel angeschlossenen Glühlampen heller aufleuchten als sonst, was auf der Selbstinduktion der vor den Lampen liegenden Messinstrumente und Leitungen beruht.

A. Lampa[6] untersuchte den Unterbrecher in Bezug auf die elektromagnetische Strahlung an den Elektroden.

1) Physik. Zeitschr. **21**. 331—335.
2) Ib. **1**. 324—326.
3) Il nuov Cim. (4) **10**. 444—447.
4) Comptes rend. **129**. 675—677.
5) Journ. de Phys. **9**. 95—108.
6) Wien. Anz. **1900**. 187—188.

Der Widerstand des Wehnelt-Unterbrechers lässt sich aus dem Simon'schen Wirkungsgesetz bestimmen, wenn die Unterbrechungszahl bekannt ist. E. Ruhmer[1] fand so in einem Falle 35,7 Ω, während andere Methoden den Widerstand des arbeitenden Unterbrechers zu 30 Ω ergaben. Die Unterbrechungen werden mittels einer mit einer Geschwindigkeit von 300 Cel (cm/sec) sich bewegenden photographischen Platte gezählt. Im Allgemeinen fand Ruhmer[2], dass die Annahme Simons, Konstanz des Widerstandes, nicht richtig ist: Der Widerstand ist abhängig von Stromstärke und Selbstinduktion, nimmt mit wachsender Stromstärke ab, mit wachsender Selbstinduktion zu. Beliebige Unterbrecher haben dieselbe Unterbrechungszahl, wenn die Stromdichte an der aktiven Elektrode gleich ist.

C. Heincke[3] unterscheidet drei Widerstandswerthe streng von einander, den Ohm'schen oder Glühstromwiderstand, den effektiven Widerstand oder Leistungsmittelwerth des Widerstandes, den (scheinbaren) Ausgleichswiderstand.

Schliesslich mögen noch einige neue Formen des Wehnelt-Unterbrechers erwähnt werden. Die von Wehnelt angegebene Form funktionirt nicht mehr für schwache elektromotorische Kräfte. Es kommt dies daher, dass die Gasentwicklung zu langsam ist und sich die Gasblasen zu langsam von der aktiven Elektrode loslösen. A. von Rzewuski[4] beschreibt einen Unterbrecher für schwache Ströme. Bewegt man die Elektrode stark oder lässt einen Säurestrom dagegen fliessen (gute Regulirung nothwendig), so lassen sich mit 32 Volt Geissler'sche, Crookes'sche und Spektralröhren stundenlang ohne Störung betreiben, ebenso Röntgenröhren. Schon mit 24 Volt konnten an einem 10 cm-Induktorium bei $3^1/_2$ mm langer aktiver Elektrode 55 mm Funkenlänge bei 450 Unterbrechungen pro Sekunde und 6,5 Amp. Stromstärke erreicht werden.

Besondere Rücksicht auf die Selbstherstellung und Billigkeit des Wehnelt-Unterbrechers nimmt eine von J. v. Pallich[5] vorgeschlagene Form. Als aktive Elektrode wird ein 1—2 mm dicker Stahldraht, der eben durch die untere Oeffnung eines Glasrohres passt, soweit hindurch gesteckt, bis man die gewünschte Ampèrezahl hat; gehalten wird er durch einen Kork, der oben noch eine Erweiterung zur Aufnahme von Quecksilber für die Stromzuleitung trägt. Als

---

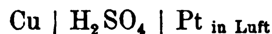
1) Physik. Zeitschr. 211—212.
2) Ib. **1.** 303—305.
3) Ib. **1.** 334—336.
4) (Wied.) Ann. d. Physik (4) **3.** 614—616.
5) Ib. (4) **1.** 543—544; Wien. Anz. **1900.** 119—121.

negative Elektrode dient ein 3—5 mm dicker, blanker Kupferdraht, der 2—3 cm lang aus einer Glasröhre herausragt. Beide werden durch einen Gummistopfen zusammen gehalten, der in dem Hals eines $^1/_2$ Literkolbens sitzt. Elektrolyt ist Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2. Der Gummikork enthält noch eine Einkerbung, damit eventuell durch die Röhren mit hinaufgeschleuderter Elektrolyt wieder zurückfliessen kann. Der Stahldraht wird nachgeschoben, wenn er sich abnutzt.

R. Frederico und P. Baccei[1] ersetzen die Schwefelsäure im Unterbrecher durch eine Lösung von 10 Theilen Kaliumchromat, und 10 Theilen Schwefelsäure in 100 Wasser, wodurch die Unterbrechungszahl um das $2\,^1/_2$fache erhöht werden soll. Die Frequenz und Gestalt der Unterbrechungen wurde durch Registrirung der periodischen Erhellung einer zwischen gekreuzten Nikols liegenden Schwefelkohlenstoffröhre auf photographischem Wege bestimmt; die Schwefelkohlenstoffröhre wurde durch eine mit dem Unterbrecher verbundene Spule beeinflusst. Nur ein Sechstel der ganzen Periode wird von Unterbrechung, die übrigens auch nur ein Stromminimum darstellt, ausgefüllt. Durch ein starkes Magnetfeld werden die Unterbrechungen noch mehr gekürzt.

A. Turpain[2] verglich mehrere Unterbrecherformen. Macht man am Simon'schen Unterbrecher die Zahl der Oeffnungen möglichst gross, so arbeitet er billiger und ist haltbarer als der mit Platindraht. Der Foucault-Unterbrecher ist in bestimmten Grenzen ebenso zuverlässig, und man kann an ihm die Zahl der Schwingungen variiren, aber bequemer sind die Wehnelt-Unterbrecher.

Gleichrichten von Wechselströmen. — Mit Ausnahme der von Pupin[3] angegebenen Form sind diese Vorrichtungen auf grosse elektromotorische Kräfte berechnet. Für kleine Spannungen und zur Verwendung für Widerstandsmessungen an Elektrolyten (s. Leitf.) kann folgende von W. L. Hildburgh[4] vorgeschlagene Anordnung dienen. Eine Zelle



$$Cu \mid H_2SO_4 \mid Pt_{\text{in Luft}}$$

wird derjenigen Phase eines Wechselstromes von geringer Spannung, bei welcher das Kupfer Anode ist, keine Polarisationsspannung entgegensetzen, weil Kupfer aufgelöst wird, wohl aber der Phase entgegen-

1) Il nuov. Cim. (4) **11**. 141—145.
2) Compt. rend. **130**. 409—412.
3) Jahrb. **6**. 35.
4) Journ. Am. Chem. Soc. **22**. 300—304.

gesetzter Richtung, wenn Platin Anode ist, Kupfer Kathode, weil sich ersteres mit Sauerstoff, letzteres mit Wasserstoff belädt. Es wird also bei Spannungen unter 1,08 Volt nur intermittirender Strom in einer Richtung fliessen können. Schaltet man mehrere Zellen hintereinander, so können auch Wechselströme grösserer Spannung gleich gerichtet werden. Weil durch die Auflösung des Kupfers allmählich Kupfersulfat in die Nähe der Platinelektrode gelangen wird, ist diese Zelle von beschränkter Lebensdauer. In dieser Hinsicht bewährt sich besser eine Zelle mit Schwefelsäure, in der die Kupferelektrode durch eine platinirte, in Wasserstoffatmosphäre befindliche Platinelektrode ersetzt wird. In einem Glasgefäss (Fig. 21) befindet sich die für Sauerstoff und Wasserstoff polarisirbare Elektrode Pt_1, eine in eine mit Quecksilber für die Stromzuführung gefüllte Glasröhre eingeschmolzene Platinspitze. Die für Sauerstoff unpolarisirbare Elektrode Pt_2 befindet sich halb in der Wasserstoffatmosphäre H_2, halb in der Flüssigkeit. Ref. glaubt, dass die Elektrode Pt_1 auch bald wegen des in der Flüssigkeit gelösten Wasserstoffs nicht mehr exakt polarisirbar bleibt. Vielleicht würde man die Gleichrichtung exakter erreichen, wenn man statt des Bleches Pt_2 ein platinirtes Platindrahtnetz benutzt, welches mit Hilfe einer zweiten, dahinter stehenden Elektrode und einer passenden Gleichstrom-E.M.K. dauernd kathodisch polarisirt wird.

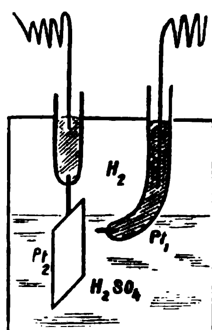


Fig. 21.

Dasselbe Thema wird von J. L. R. Morgan und W. A. Duff behandelt, die ein Chromelement zum Gleichrichten der Wechselströme benutzen.[1] Im Element



$$Al \mid H_2SO_4 \mid Pt$$

bedeckt sich das Aluminium mit einer Oxydschicht, wenn es zur Anode wird, die unter 26 Volt den Wechselstrom in einen unterbrochenen Gleichstrom verwandelt. Chrom verhält sich anders. In dem Element



$$Cr \mid H_2SO_4 \mid Pt$$

wird, wenn der positive Strom von rechts nach links hindurch geht, Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt, in umgekehrter Richtung wird aber das Chrom nicht angegriffen, sondern setzt bis zu 75 Volt dem Durchgang des Stromes Widerstand entgegen; oberhalb 75 Volt geht der Strom auch in dieser Richtung ungehindert durch. Jetzt ist

1) Journ. Am. Chem. Soc. 22. 331—334.

aber das Element so geändert, dass auch in erster Richtung der Strom bis zu 75 Volt unterbrochen bleibt, oberhalb 75 Volt wird das Element wieder auf den alten Zustand gebracht. Verf. machen auf den fundamentalen Unterschied zwischen dem Aluminium- und Chromelement aufmerksam, im ersteren Falle ist eine Oxydschicht anzunehmen, im letzteren beruht die Wirkung auf dem Inaktivwerden des Chroms.

Stromaufzeichnung. — Eine elegante Methode, Wechselströme sichtbar zu machen, hat seiner Zeit P. Grützner angegeben: Die Selbstaufzeichnung elektrischer Ströme auf elektrolytischem Wege.[1] Grützner benutzt zur Aufzeichnung zwei in einem Ebenholzstift isolirt zusammengefasste Elektroden aus Messingdrähten,

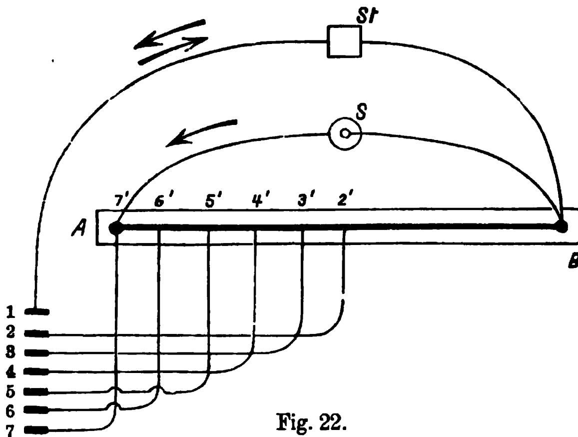


Fig. 22.

die in einen etwas federnden Platiniridiumdraht auslaufen. Die Platinspitzen schleifen auf einer sich gleichmässig drehenden Rolle, die mit angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapier beklebt ist. Die Anode macht dunkelblaue Striche, die je nach der Stärke des Stromes dunkler und breiter sind. Hiernach kann man bei einiger Uebung den Verlauf der Stromphasen sehr gut sehen. Verf. giebt sehr viele Zeichnungen wieder, besonders von Stöhrer'schen Wechselstrommaschinen, die den Verlauf der Stromkurve sehr gut zu beurtheilen gestatten, und die Brauchbarkeit der Methode beweisen. Auf sinnreiche Weise hat Verf. in Anlehnung an eine von Janet[2] angegebene Methode die Kurven eines von einer Stöhrer'schen Maschine gegebenen Wechselstromes direkt aufgezeichnet. Beim Wechselstrom im Allge-

1) Elektrochem. Zeitschr. 4. 97—112 (1897).

2) Compt. rend. April und Juni (1894).

meinen werden die beiden Elektroden abwechselnd zeichnen. Schaltet man jedoch einen Gleichstrom dagegen, so wird je nach Grösse desselben die eine Elektrode länger, die andere kürzer zeichnen. Dies benutzt Verf. mit folgender Versuchsanordnung (Fig. 22). Die Elektroden *2* bis *7* schleifen auf dem rotirenden Cylinder, *1* und das Ende *B* eines Widerstandes *A B* sind an den Stöhrer angeschlossen, *A* und *B* zugleich an eine Gleichstromquelle *S*. Der Widerstand *A B* besteht aus einer Holzrinne, die mit einem aus konzentrirter Zinksulfatlösung und Thon angerührten steifen Brei ausgestrichen ist. In den Brei werden zur Entnahme von verschiedenen Spannungen des Gleichstromes amalgamirte Zinkplatten (*2'* bis *7'*) gesteckt, die mit den sechs schleifenden Elektroden (*2* bis *7*) verbunden sind. Lässt man die Elektroden schreiben, ohne dass die Stöhrermaschine läuft, so zeichnen die Stifte *2* bis *7* parallele, aber nach oben hin feiner werdende Linien. Setzt man die Maschine dann in Bewegung, so werden *2* bis *7* in Absätzen zeichnen, und zwar um so kürzere Linien, je kleiner die von *S* gelieferte Gegenspannung ist. Da nun bei der Stöhrermaschine jede Phase noch eine Unterbrechung erleidet, so erhält man beistehende Zeichnung (schemat. Fig. 23), falls die Widerstände so abgepasst sind, dass zwischen *1* und *7* der Gleichstrom den Wechselstrom zu einem unterbrochenen Gleichstrom kompensirt, d. h. die Minima der Stromkurve die Nulllinie tangiren.

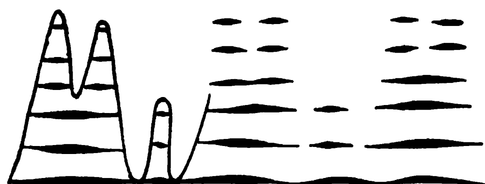


Fig. 23.

Für diese Methode (in vereinfachter Form) wurden später von K. Bürker (P. Grützners elektrolytische Methode der Stromaufzeichnung) Einzelheiten beschrieben.[1] Das Jodkaliumstärkekleisterpapier wird auf folgende Weise hergestellt. 4 g Weizenstärke werden in 100 g Wasser zerrieben, aufgekocht und mit 4 g Kaliumjodid versetzt. Die mit dieser Mischung getränkten Filtrirpapierstreifen werden getrocknet (unter Lichtabschluss) und kurz vor dem Gebrauch mit Chlornatriumlösung angefeuchtet. Verf. benutzt die Methode zur Ermittelung der Schwingungszahl einer elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel, zur Bestimmung der Periodendauer von Wechselströmen, zur Stromaufzeichnung einer Stöhrer'schen Maschine ohne Kommutator bei einmaliger Umdrehung der die Spule tragenden Achse.

1) Naturw. Rundschau **15**. 176—178.

Auf Veranlassung einer von König veröffentlichten Arbeit[1], der die Aufzeichnung von periodischen Strömen durch Einwirkung derselben auf eine Asphaltschicht und Bestreuen mit Schwefel und Mennige erreicht, und der diese Methode der Grützner'schen vorzieht, veröffentlicht P. Grützner eine längere Replik (Ueber die elektrostatische und elektrolytische Aufzeichnung elektrischer Ströme)[2], in der er die Resultate der oben erwähnten Arbeit wiederholt, einige neue hinzufügt und zu dem Resultat kommt, dass die Methode von König zwar für starke Ströme sehr gute Bilder giebt, aber für schwache bei Weitem nicht so brauchbar ist wie die elektrolytische. Verf. theilt eine grössere Anzahl Photographien mit, die in Kurven übersetzt werden.

Das Kapillarelektrometer und seine Theorie. — Zunächst sei darauf hingewiesen, dass G. Bakker eine grössere Anzahl Arbeiten über kapillare Erscheinungen veröffentlicht hat, die zwar für die Elektrokapillarität von Interesse sind, jedoch dieselbe nicht direkt tangiren, so dass wir uns mit einer kurzen Inhaltsangabe begnügen müssen. Bemerkung über die molekulare Potentialfunktion von van der Waals.[3] Nach der van der Waal'schen Potentialfunktion für zwei materielle Punkte in der Entfernung r ist das Potential einer homogenen Kugel für einen aussen liegenden Punkt dem Potential des Mittelpunktes, als Massenpunkt von derselben Masse gedacht, gleich, abgesehen von einem von dem Kugelradius abhängigen Bruchtheil. Bakker findet für die Funktionen, die dieser Bedingung genügen, zwei Gleichungen. In zwei weiteren Arbeiten, wesentlich gleichen Inhaltes: Bemerkung zur Thermodynamischen Theorie der Kapillarität von van der Waals[4] und Thermodynamische Theorien der Kapillarelektricität[5] leitet Bakker das van der Waals'sche thermodynamische Gleichgewichtsprinzip aus statischen und dynamischen Ueberlegungen ab. Rein mathematischen Inhaltes und deshalb im Auszug nicht wiederzugeben, sind zwei Arbeiten zur Theorie der Kapillarität[6], in denen Bakker darauf hinweist, dass man strenger, als gewöhnlich geschieht, zwischen thermischem Druck, Kohäsion und hydrostatischem Druck unterscheiden müsse, wie an der kapillaren Aufsteigung in engen

1) Elektrotechn. Zeitschr. **20**. 415 (1899); vgl. a. Wied. Ann. **67**. 535 (1899).
2) (Wied.) Ann. d. Physik (4) **1**. 738—757.
3) Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amsterd. **1899—1900**. 223—238 u. 308—324.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**. 708—718 (1899).
5) Journ. de Phys. (3) **8**. 545—552 (1899).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**. 477—499 und **34**. 168—178.

Röhren und den Schwimmgesetzen kleiner Körper auseinandergesetzt wird. Bakker stellt eine allen Forderungen der Kapillaritätstheorie genügende Potentialfunktion zwischen molekularen Massen auf und eine Funktion für die potentielle Energie der Volumeinheit, an deren Hand bewiesen wird, dass die Kapillarkräfte in zwei Spannungskomponenten zu zerlegen sind, in der Richtung der Kraftlinien und senkrecht zu ihnen.

Zu ähnlichen Resultaten kommt H. Hulshof (Die unmittelbare Ableitung des Werthes der Molekularkonstanten σ, betrachtet als Spannung in der Oberfläche[1]), indem er die Oberflächenspannung aus dem molekularen Druck, bestimmt durch den Zustand des betrachteten Punktes und seiner Umgebung, berechnet.

Ein experimenteller Beitrag zur Oberflächenspannung des Wassers bei höheren Temperaturen wurde von Ch. F. Knipp[2] geliefert, der eine Reihe relativer Zahlen zwischen 0 und 357° giebt, aus der sich die Oberflächenspannungen für alle Temperaturen berechnen lassen, wenn man sie für eine Temperatur kennt.

Der Zusammenhang zwischen Berührungselektricität und Oberflächenspannung der Körper wird von N. A. Hesechus[3] einer theoretischen Betrachtung unterzogen. Verf. sucht alle verschiedenartigen Elektricitätsquellen auf die Berührung heterogener Körper zurückzuführen, indem er annimmt, dass für jeden Körper eine besondere Bedingung des elektrischen Gleichgewichtes seines inneren neutralen Aetherzustandes und desjenigen in dem ihn umgebenden Medium existirt, ein Gleichgewicht, das bei der Berührung oder Reibung in dem Sinne gestört wird, dass die „elektrische Differenz" um so grösser wird, je mehr die inneren Zustände der Körper hinsichtlich desselben Mediums differiren. So muss die elektrische Differenz mit der Differenz der Brechungsexponenten im Zusammenhang stehen, weil die Lichtgeschwindigkeit ihrerseits wieder abhängig sein muss von dem Aetherzustand im Körper und in der Luft. Das Coehn'sche Gesetz[4] formulirt Verf. folgendermaassen: Körper, in welchen sich eine Wellenbewegung des Aethers langsam fortpflanzt, werden elektropositiv bei Berührung mit Körpern von schnellerer Fortpflanzung. Körper mit grösserer Dielektricitätskonstante haben eine grössere Kapillaritätskonstante, abgesehen von be-

1) Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **1900**. 432—441.
2) Physic. Rev. **11**. 129—154 (1900).
3) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **31**. 126—136, Beiblätter **24**. 279.
4) Jahrbuch **5**. 99.

stimmten Flüssigkeiten. Mendelejew hat 1880 einen Zusammenhang zwischen der spezifischen Kohäsion beim Siedepunkt mit der Verdampfungswärme konstatirt, Oboch 1891 einen solchen zwischen Siedewärme und Dielektricitätskonstante. Ferner hängen Dielektricitätskonstante und Kapillarkonstante in gleicher Weise von der Temperatur ab. Dass bei geringerer Oberflächenspannung ein Körper elektropositiv ist, zeigt z. B. Wachs, das gegen Metall gedrückt, positiv wird, da es seine Oberflächenspannung vergrössert, beim Reiben wird es aber negativ, was darauf zurückzuführen ist, dass Wachs sich wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit stärker erwärmt, wodurch seine Oberflächenspannung abnimmt.

In einer Arbeit über die elektrokapillaren Funktionen wässeriger Lösungen[1] hat M. Gouy die Kapillarspannung des Quecksilbers in ihrer Abhängigkeit von der Natur und der Konzentration wässeriger Lösungen bestimmt, und gefunden, dass sehr verdünnte Lösungen dasselbe Maximum der Kurve Oberflächenspannung/Polarisationsspannung haben als reines Wasser, bei konzentrirteren Lösungen jedoch das Maximum, je nach der Natur des Salzes, fällt oder steigt. Verf. giebt eine Anzahl anodischer und kathodischer Kurven wieder, an denen der Einfluss der Konzentration, und der Natur der Ionen gezeigt wird.

Die Abhängigkeit des Maximums der Oberflächenspannung von der Konzentration der Elektrolyte beweist, wie Gouy in einer weiteren Arbeit: Ueber die Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen[2] aus einem Kreisprozess ableitet, dass die Konzentration in unmittelbarer Nähe der Fläche eine andere sein muss, als weiter entfernt, woraus folgt, dass die Lösung dort entweder an Salz verarmen oder sich anreichern muss. Dieses Phänomen, welches für Anionen und Kationen verschieden grosse Wirkung haben dürfte, und mit der Elektrisirung der Oberfläche nichts zu thun hat, ist in der Helmholtz'schen Elektrokapillaritätstheorie nicht berücksichtigt, die deshalb auch mit den Erfahrungen nicht in Uebereinstimmung steht.

W. Einthoven hat seine Polemik gegen Hermann (vergl. Jahrbuch **6**. 40) in einer Arbeit, Beitrag zur Theorie des Kapillarelektrometers,[3] wiederholt, und Messungen mitgetheilt, die die Richtigkeit seiner Formeln beweisen sollen. Die Uebereinstimmung ist ziemlich gut. Hieran schliesst der Verf. eine Beschreibung der

1) Comptes rend. **131**. 255—258.
2) Ib. **131**. 939—942.
3) Arch. f. die ges. Physiologie **79**. 1—25.

Einrichtung des physiologischen Institutes für kapillarelektrische Messungen, besonders eingehend eine Vorrichtung zum Registriren der Ausschläge des Kapillarelektrometers.[1] Der Meniskus wird mittels eines Projektionsmikroskops mit Bogenlicht projizirt, und seine Bewegungen werden photographisch festgehalten.

L. Hermann und M. Gildemeister (Untersuchungen über die Eigenschaften und die Theorie des Kapillarelektrometers)[2] finden für die Abhängigkeit der Elektrometereinstellung y von der Potentialdifferenz E eine Differentialgleichung

$$\frac{d^2y}{dt^2} + (r+s)\frac{dy}{dt} + rsy = rskE,$$

worin t die Zeit, E die Potentialdifferenz an den Polen des Elektrometers, k eine Apparatkonstante und r und s durch den Widerstand des Elektrometerstromkreises definirte Grössen sind. Die Gleichung tritt in Kraft, wenn die zu messenden Spannungsänderungen sehr schnell eintreten, und kann benutzt werden, um die Spannungskurven aus den Elektrometereinstellungen zu ermitteln.

Aus der Lippmann-Helmholtz'schen Theorie des Kapillarelektrometers folgt, dass, wenn die nichtelektrische Oberflächenspannung unabhängig von der Potentialdifferenz ist, das Maximum der Oberflächenspannung eintreten muss, wenn die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und der Lösung gleich Null ist. Hierauf beruht die Benutzung der Tropfelektrode zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen durch Vergleich mit jener. Nun ist es aber nicht nöthig, dass nur die elektrostatische Oberflächenspannung durch die Potentialdifferenz veränderlich ist, sondern auch nicht elektrische Wirkungen können die Potentialänderungen begleiten, können mit ihr ein Minimum passiren, das nicht nothwendig mit der Potentialdifferenz Null zusammenzufallen braucht, und dann so wirken kann, dass das Maximum der Oberflächenspannung auch nicht mehr dem Potential Null entspricht. Es ist also von Wichtigkeit, die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie experimentell zu prüfen, und die Natur der nichtelektrischen Vorgänge, welche die Aenderung der Potentialdifferenz begleiten können, festzustellen.

Den ersten Theil dieser Aufgabe behandelt S. W. J. Smith in einem Aufsatz, die Natur der elektrokapillaren Phänomene I,[3] der zweite Theil soll in einer späteren Veröffentlichung besprochen

1) Arch. f. die ges. Physiologie **79**. 26—38.
2) Ib. **81**. 491—521.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 433—476; Phil. Transact. A. **193**.

werden. Die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie umfasst zwei Hypothesen; die **erste** betrifft die gleichzeitige Veränderung der Potentialdifferenz in der Kapillare mit der an die Pole des Elektrometers geschalteten Potentialdifferenz. Fasst man das Kapillarelektrometer als zwei gegeneinander geschaltete Kondensatoren auf, dargestellt durch die Berührungsflächen Quecksilber-Elektrolyt, die durch einen Widerstand (Elektrolyt) verbunden sind, so ist wegen der grossen Oberfläche und somit der grossen Kapacität des einen Kondensators gegenüber dem anderen die Veränderung des ersteren gegen die des anderen zu vernachlässigen. Wird an die beiden freien Enden dieses Kondensatorensystems eine veränderliche E. M. K. geschaltet, so müsste die Aenderung derselben der Aenderung des Potentials an der kleinen Elektrode parallel gehen, wenn keine Depolarisation durch Konvektionsströme u. s. w. vorhanden wäre. Ein solcher Depolarisationsstrom wäre aber abhängig vom inneren Widerstand des Elektrometers; durch Aenderung desselben (oder durch Aenderung des ausserhalb liegenden Widerstandes um im Vergleich zum inneren Widerstand sehr grosse Beträge) kann er bestimmt werden; findet man die Kurven Potentialdifferenz/Einstellung unabhängig von den Widerständen, so kann man schliessen, dass der Einfluss der Depolarisation verschwindend ist. Verf. fand zwischen den ohne und den mit grossem äusseren Widerstand aufgenommenen Kurven im aufsteigenden Ast kleine Unterschiede verschiedenen Vorzeichens (die Kurven schneiden sich zweimal, das erste Mal, wenn die polarisirende E. M. K. gleich der Eigen-E. M. K. des Elektrometers ist, also kein Strom hindurchfliessen kann), im absteigenden Ast wird der Einfluss der depolarisirenden Vorgänge merklicher, in allen Fällen bleibt er aber klein genug, um ohne grössere Fehler vernachlässigt zu werden.

Die **zweite** Hypothese der Helmholtz'schen Anschauung über Elektrokapillarkurven, nämlich dass die Elektrokapillarphänomene durch einfache Veränderung der elektrostatischen Oberflächenenergie bestimmt werden, führt zu zwei Schlüssen, von denen jeder den experimentell gefundenen Thatsachen widerspricht. Zunächst fordert die Theorie Unabhängigkeit der Elektrokapillarkurve von der Konzentration und Natur des Elektrolyten. Das Experiment zeigt das Gegentheil, es zeigt sich eine so grosse Abhängigkeit, dass sie durch Depolarisation nicht mehr zu erklären ist. Zunächst nahm Verf. Kurven auf, wenn der Elektrolyt KCl resp. KJ war. In dem Gefäss Fig. 24 ist *K* die kleine Elektrode, *G* die Zuführung zu der grossen Elektrode. Es wird nun zunächst die Kurve aufgenommen, wenn KCl der Elektrolyt ist. Dann saugt man

an dem Rohr *R*, bis der seitliche kleine Ansatz frei von Flüssigkeit ist, und füllt ihn bis zu gleichem Niveau mit KJ äquivalenter Konzentration und nimmt wiederum die Kurve auf. Da die elektromotorische Kraft zwischen der KJ- und KCl-Lösung wegen der gleichen Beweglichkeit der Cl- und J-Ionen und dem gleichen Dissociationsgrad der beiden Lösungen nach der Nernst-Planck'schen Formel nahe gleich Null ist, so müssten die Kurven gleich verlaufen, wenn die Natur des gelösten Salzes keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung hätte. Dem ist aber nicht so. Man sieht, dass der Einfluss des Anions (Fig. 25) bis zu einer bestimmten Potentialdifferenz sehr merklich ist, um später allerdings zu verschwinden. Es ist also

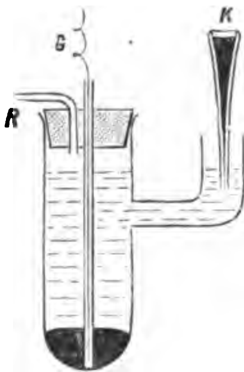


Fig. 24.

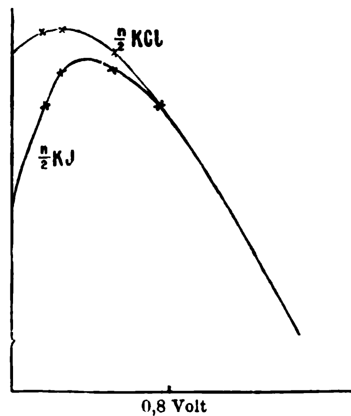
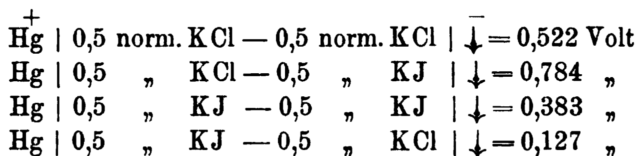


Fig. 25.

die Folgerung aus der Helmholtz'schen Theorie, dass dem Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenz Null zwischen der Quecksilberoberfläche und der Salzlösung entspricht, nicht mehr haltbar, denn sonst müssten die Maxima bei derselben Spannung liegen. Und hiermit ist auch der weitere Schluss, der aus der zweiten Hypothese der Helmholtz'schen Anschauung gezogen werden müsste, experimentell widerlegt, nämlich dass die Oberflächenspannung ihren maximalen Werth hat, wenn die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung Null ist. Zugleich ergiebt sich aus dem Uebereinanderliegen der abfallenden Aeste der beiden Kurven, dass die aus der Nernst-Planck'schen Formel hervorgehende Folgerung, dass die E. M. K. an der Berührungsfläche der isohydrischen Lösungen von KJ und KCl gleich Null ist, den Thatsachen entspricht. — Versuche mit NaCl und HCl zeigten, dass die Kurven einander gleich waren, dass also die verschiedenen Kat-

ionen die Oberflächenspannung in gleichem Betrage beeinflussen. — Die Konzentration ist für den aufsteigenden Ast merklich, für den absteigenden Ast verschwindend wirksam. Es zeigt sich aber, dass wahrscheinlich die Elektrokapillarkurven nie ganz frei von anderen als elektrostatischen Einflüssen sind.

Schliesslich wurden Versuche mit Tropfelektroden gemacht. Es wurden die Potentialdifferenzen folgender Ketten gemessen (Hg bedeutet ruhendes, ↓ bedeutet tropfendes Quecksilber)



$\overset{+}{Hg}$ | 0,5	norm.	KCl — 0,5	norm.	KCl	| $\overset{-}{↓}$ = 0,522	Volt
Hg | 0,5	„	KCl — 0,5	„	KJ	| ↓ = 0,784	„
Hg | 0,5	„	KJ — 0,5	„	KJ	| ↓ = 0,383	„
Hg | 0,5	„	KJ — 0,5	„	KCl	| ↓ = 0,127	„

Das erste und zweite Resultat geben 0,262, das dritte und vierte 0,256 Volt als Unterschiede zwischen den Potentialdifferenzen



0,5 norm. KJ ↓ und 0,5 norm. KCl ↓.

Der Unterschied der chemischen Vorgänge beim Tropfen in KJ und KCl zeigt sich durch Hinzufügung eines Tropfens Phenolphtaleïnlösung; im Falle des Jodkalium wird die Lösung viel schneller blassroth gefärbt, als im Falle des Chlorkalium, so dass das Hg sich mit Jod viel schneller zu vereinigen scheint als mit dem Chlor. — Die Versuche zeigen, dass die zweite Hypothese der Lippmann-Helmholtz'schen Anschauung nicht berechtigt ist.

Theorieen.

Systematik. — Die Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer, über die im letzten Jahre eingehend berichtet wurde,[1] ist einer experimentellen Prüfung unterzogen worden in Bezug auf die Additionsfähigkeit der Ionen verschiedener Affinität für den Neutraltheil NH_3. Die von W. Gaus ausgeführte und veröffentlichte Arbeit: Ueber den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung[2] ist von R. Abegg auf der Naturforscherversammlung zu Aachen in einem Vortrag: Ammoniak-Partialdrücke über ammoniakalischen Metallsalzlösungen; ein Beitrag zur Elektroaffinitätstheorie referirt worden. Die von Abegg und Bodländer aufgestellte Theorie

1) Jahrb. **6**. 7.
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**. 236—264.

über den Zusammenhang zwischen Elektroaffinität, d. h. dem Edelgrad der Metalle und ihrer Neigung, komplexe Ionen zu bilden, besagt, dass diese Neigung um so grösser ist, je edler das Metall, und gleichzeitig um so grösser, je kleiner das Atomvolumen, da die Metalle mit kleinem Atomvolumen weniger leicht Ladung aufnehmen, sie leichter abgeben, d. h. weniger elektroaffin sind, weil auf ihnen die Ladungen ein grösseres Potential haben. Werden die edlen Metalle zur Aufnahme von Ladung gezwungen, z. B. durch ein Medium grosser Dissociationskraft, oder durch ein mit ihnen verbundenes stark elektroaffines Anion, so suchen sie ihr Volumen durch Anlagerung von Neutraltheilen, d. h. durch Komplexbildung zu erhöhen. Findet eine Komplexbildung statt, so muss die Tension des angelagerten Neutraltheils, im Falle der Bildung von Ionenhydraten die des Wassers, im Falle der Anlagerung von Ammoniak die des Ammoniaks abnehmen, und die Messung dieser Abnahme kann zur Beurtheilung der Elektroaffinität dienen. — Die Messung des Ammoniakdampfdruckes lässt sich nun auf folgende Weise einfach erreichen. Man lässt das aus einem Oettel'schen Knallgasvoltameter (Nickelelektroden in Natronlauge) mit konstanter Stromstärke entwickelte und durch gleichzeitige Einschaltung eines Kupfervoltameters gemessene Knallgas durch ein oder mehrere mit der auf ihren Ammoniakdampfdruck zu untersuchenden Lösung gefüllte Gefässe streichen, wobei für ein langsames Aufsteigen der Blasen gesorgt sein muss, und von dort in eine Leitfähigkeitszelle gelangen, die mit einer bekannten Menge Salzsäure von bekanntem Gehalt gefüllt ist. Das Gas sättigt sich mit Ammoniak, giebt denselben an die Salzsäure ab, wodurch die Leitfähigkeit der letzteren linear mit der Zeit abnimmt. Der Punkt der Sättigung ist an einem Knick in der Leitfähigkeitskurve, die von da ab geradlinig verläuft, zu erkennen. Der Druck lässt sich aus der Angabe des Kupfervoltameters Cu, dem Barometerstand B, der Druckhöhe der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefässe s, der aus der Leitfähigkeitsabnahme ermittelten Anzahl Millimol NH_3 (m) und der bekannten Tension des Wasserdampfes T zu

$$\frac{(B + s)^2}{\left(1 + 23{,}63\frac{Cu}{m}\right)(B + s + T)}$$

berechnen.

In folgender Tabelle steht unter $\varDelta D$ die Druckänderung von normaler wässeriger Ammoniaklösung durch Zusatz des danebenstehenden Salzes. + bedeutet Druckzunnahme, — Druckabnahme.

Salz			ΔD
0,4	norm.	NaOH	+ 1,51,
0,4	„	KCl	+ 1,00,
0,4	„	$^1/_2$ $(NH_4)_2SO_4$	+ 0,97,
0,4	„	$^1/_2$ $(NH_4)_2C_2O_4$	+ 0,82,
0,4	„	NaCl	+ 0,79,
0,4	„	$^1/_2$ $(NH_4)_2C_4H_4O_2$	+ 0,38,
0,4	„	NH_4Cl	+ 0,09,
0,4	„	NH_4NO_3	— 0,02,
0,4	„	$^1/_2$ $BaCl_2$	— 0,02,
0,4	„	NH_4J	— 0,25,
0,4	„	NH_4CNS	— 0,27,
0,4	„	$^1/_2$ $SrCl_2$	— 0,29,
0,4	„	$^1/_2$ $CaCl_2$	— 0,77,
0,4	„	$^1/_2$ $MgCl_2$	— 2,01,

Die Zahlen sind insofern nicht ganz sicher, als nicht nur die Komplexbildung, sondern auch die Löslichkeitsänderung durch die Veränderung des Mediums von Einfluss sein kann, wie man an dem

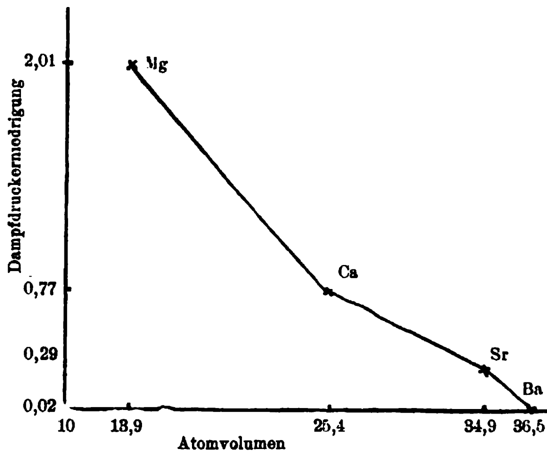


Fig. 26.

höheren Druck bei den ersten sieben Salzen (sie erniedrigen die Löslichkeit) sehen kann. Ferner muss Zusatz von Ionen des Ammoniumhydroxyds die Dissociation desselben zurück- und seinen Dampfdruck heraufdrängen, wie der höhere Dampfdruck in NaOH-Lösung zeigt. Dasselbe müsste bei Zusatz von NH_4-Ionen in gleichem Maasse der Fall sein, ist es aber nicht, so dass man hier schon auf Komplexbildung gemäss der bekannten Verbindung $(NH_4NH_3)NO_3$

schliessen kann. Man sieht aber, dass die starken Kationen Na und K nicht zur Komplexbildung neigen, die Kationen Ba, Sr, Ca, Mg jedoch um so stärker, je kleiner das Atomvolumen, und zwar so, dass eine einfache Funktion zwischen Atomvolumen und Komplexbildung zu bestehen scheint. Trägt man das Atomvolumen als Abscisse, die Dampfdruckerniedrigung als Ordinate auf, so erhält man eine ziemlich linear verlaufende Kurve, deren Abweichungen mindestens zum Theil auf Unsicherheiten der Atomvolumina zurückzuführen sind. (Fig. 26)

Folgende Tabelle bezieht sich auf Salze, von denen Ammoniakkomplexe in festem Zustande bekannt sind.

			ΔD	
0,0491	norm.	$CuSO_4$	— 2,49,	
0,0982	„	$CuSO_4$	— 5,02,	
(0,02	„	$CuSO_4$	— 1,01)	ber.,
0,0491	„	AgCl	— 1,39,	
(0,0491	„	CuCl	— 1,08)	ber.,
0,02	„	CuCl	— 0,44,	
0,01	„	$ZnSO_4$	— 0,44,	
0,01	„	$CdSO_4$	— 0,52.	

Man sieht an $CuSO_4$, dass die Erniedrigung der Konzentration proportional verläuft. Unter dieser Voraussetzung sind die (eingeklammerten) Werthe für diejenigen Konzentrationen, die sich nicht darstellen lassen, berechnet, um die verschiedenen Metalle bei gleichen Konzentrationen vergleichen zu können. Es zeigt sich, dass das edlere Ag mehr zur Komplexbildung neigt, d. h. den Dampfdruck mehr erniedrigt als das unedlere einwerthige Cu, dieses weniger als das mit doppelter Ladung versehene zweiwerthige Cu; Cu ist edler als Cd, und dieses edler als Zn.

Die Neigung des Ammoniaks zur Komplexbildung wurde von H. M. Dawson und J. Mac Crae auf einem anderen Wege gemessen (Die Natur der Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung I[1] und die Absorptionsvermögen verdünnter Alkalimetallsalzlösungen II[2]). Sie benutzten die Vertheilung des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform bei konstanter Temperatur; in beiden hat Ammoniak dasselbe Molekulargewicht. Wurde durch Ersatz des Wassers durch eine wässerige

1) Journ. Chemic. Soc. Lnd. **77**. 1239—1262.
2) Proceed. Chem. Soc. **17**. 5—6 (1901).

Metallsalzlösung der Vertheilungskoefficient geändert, so konnte auf eine molekulare Veränderung geschlossen werden. Sie fanden, dass bei grossem Ammoniaküberschuss alle Schwermetallsalze 4 Moleküle Ammoniak pro Molekül Salz aufnahmen. Bei Alkalisalzlösungen ist, solange die Ammoniakkonzentration der Wasserphase 0,5 norm. nicht übersteigt, die Aenderung des Vertheilungskoeffizienten der Konzentration proportional. Aus den Versuchen lässt sich herleiten, dass die Tendenz zur NH_3-Addition in der Reihenfolge Li, NH_3, Na, K abnimmt. Aus diesen Versuchen ziehen Verff. nun einige Schlüsse gegen die oben besprochene Arbeit von Gaus, die in einer weiteren Arbeit: Die Elektroaffinität der Metalle[1] besprochen werden. Nach der Abegg-Bodländer'schen Theorie müssten Kupfer, Zink, Kadmium und Nickel, die sehr verschieden elektroaffin sind, sehr verschiedene Additionstendenz für Ammoniak haben, nach den Versuchen mit $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, CdJ_2 und $NiSO_4$ binden sie aber immer 3—4 Mol. NH_3. Dasselbe schliessen Verff. aus den Gaus'schen Versuchen. Aus der Vertheilung des Ammoniaks zwischen Chloroform und einer ammoniakalischen Silberchloridlösung ergiebt sich, dass 1,45—1,58 Mol. Ammoniak ein Mol. Silberchlorid bindet, es resultirt also die von Bodländer aufgestellte Formel $(NH_3)_3(AgCl)_2$. Verff. schliessen aus alledem, dass diese Versuche für die Bestätigung der Abegg-Bodländer'schen Theorie nicht anwendbar sind.

Die Elektronentheorie der Metalle[2] nennt P. Drude den weiteren Ausbau der von W. Weber ausgesprochenen und später von Giese weiter durchgeführten Anschauung, dass nämlich die Elektricitätsleitung der Metalle nicht wesentlich verschieden von der der Elektrolyte sei, insofern der Strom in dem Transport kleiner elektrischer Theilchen besteht, die Verf. „Elektronen" oder „elektrische Kerne" nennt. Es würde nicht im Rahmen des Jahrbuches liegen, wenn wir dem Verf. auf diesem rein spekulativen und hypothetischen Wege folgen wollten, auch ist die mathematische Abhandlung in einem Auszug nicht gut wiederzugeben. Der Gedankengang ist folgender. Zwar kann man den Elektrons keine grosse ponderable Masse beilegen (ob ihnen nicht doch eine sehr kleine Masse zukommt, bleibt unentschieden), jedenfalls aber muss man ihnen eine gewisse kinetische Energie der Bewegung und eine Trägheit gegen Bewegungsänderungen d. h. eine scheinbare Masse zuerkennen, wie sie sich z. B. aus den Ablenkungen der Kathodenstrahlen im

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 1 (1901).
2) (Wied.) Ann. der Physik (4) **1**. 566—613 und (4) **3**. 369—402.

magnetischen Feld oder den optischen Eigenschaften von Metallen zeigt. Es giebt beliebig viel Gattungen von frei beweglichen Elektronen, da sie wie die Atome sich polymerisiren können, aber zum Unterschied von diesen sowohl negative wie positive Multipla des Elementarelektrons bilden können. Wie die Gasmoleküle haben auch die Elektrons eine der absoluten Temperatur proportionale kinetische Energie, überhaupt lassen sich auf die Elektrons die kinetischen Betrachtungen, die in der Gastheorie geläufig sind, anwenden. Durch Anwendung dieser Anschauungsweise kommt Verf. zu Gleichungen für die Wärme- und Elektricitätsleitung (Wiedemann-Franz'sches Gesetz), für die thermoelektrischen Erscheinungen (hierbei wird die Annahme gemacht, dass die Zahl der elektrischen Kerne von der Temperatur abhängig ist) und für Kontaktpotentiale. Da in einem Elektrolyten die Elektronen an frei bewegliche Massen gebunden sind, so müssen sich aus den Formeln für Kontaktpotentiale zwischen Metallen solche für die Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrirten Lösungen herleiten lassen; die Ausführung ergiebt eine mit der aus osmotischen Ueberlegungen hergeleiteten Nernst'schen Gleichung übereinstimmende Formel. Für elektrolytische Thermoketten desselben Elektrolyten verschiedener Konzentration ergiebt sich, dass sie der Nernst'schen Theorie der elektrischen Thermoketten gehorchen müssen, für solche von verschiedenen Elektrolyten gleicher Konzentration ergiebt sich aber Abweichung von der Nernst'schen Theorie und Proportionalität der Thermokräfte zu der Temperaturdifferenz an den beiden Enden des Elementes und Unabhängigkeit von der absoluten Konzentration (für völlig dissociirte Elektrolyte), beides Folgerungen, die durch die Arbeit Duane's bestätigt werden.[1] — Ein Versuch, den Begriff der Lösungstension aus der Gleichung für die Potentialdifferenz zwischen Metall und der Lösung irgend eines seiner Salze zu eliminiren, missglückte, da Verf. auf Gleichungen kam, deren chemische Deutung zu Unwahrscheinlichkeiten führte. — Der zweite Theil der Arbeit beschäftigt sich mit galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekten, für die die Theorie des Verf. Erklärungen zulässt, ohne dass zu Spezialhypothesen gegriffen werden müsste. Dieser Theil, sowie der angekündigte dritte Theil, der die optischen Eigenschaften der Metalle vom Standpunkt dieser Theorie behandelt, steht mit der Elektrochemie in zu wenig enger Beziehung, so dass wir uns mit einem Hinweis begnügen können.

---

1) Wied. Ann. **65**. 374 (1898); Jahrb. **4**. 65.

Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisirung kündigt M. Frank eine Reihe von Arbeiten an, in denen Verf., wie eine Anmerkung zur ersten Arbeit mittheilt, „die Bedeutung und grosse Tragweite, sowie den Nutzen des neuen, allgemein giltigen Prinzipes insbesondere in seiner Anwendung auf elektrochemische Erscheinungen behandeln und dasselbe zu neuen allgemeinen, sowie der experimentellen Prüfung zugänglichen Schlussfolgerungen benutzen“ will. Im Berichtsjahre sind die Arbeiten erschienen: Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisirung,[1] Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkte der Wirbelatomtheorie.[2] Da Fortsetzung folgen soll, muss mit der Besprechung bis zum vollständigen Erscheinen gewartet werden.

Osmotische Theorie der Lösungen und die Dissociationstheorie. — Die osmotische Theorie der Lösungen, die ja der osmotischen Theorie der Stromerzeugung zu Grunde liegt, ist, wie die Gasgesetze, durch deren Anwendung auf verdünnte Lösungen sie entstanden ist, aus kinetischen, also nicht hypothesenfreien Betrachtungen aufgebaut, während die thermodynamische Theorie der maximalen Arbeit oder freien Energie die hypothesenfreieste Spekulation ist, die wir in der Chemie kennen. Beide Spekulationen stehen mit der Erfahrung in bestem Einvernehmen, beide führen vielfach zu demselben Formelausdruck für Energiegesetze, aber es sind bisher zwei von einander getrennte Wege zum gleichen Ziel geblieben. Es ist von Wichtigkeit, auf rein thermodynamischem, also hypothesenfreiem Wege die für die osmotische Betrachtungsweise gemachten Annahmen zu bestätigen.

Ein solcher Versuch wurde nun von G. N. Lewis in zwei Arbeiten gemacht, deren erste, Entwicklung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für die freie Energie und das physikochemische Gleichgewicht,[3] die hauptsächlichen Gleichungen der Thermodynamik und der osmotischen Theorie in eine einzige Gleichung zusammenzufassen sucht. In der Helmholtz'schen Gleichung für den Zusammenhang zwischen Aenderung der freien (A), der Gesammtenergie (U) und Temperatur (T)

$$A = T \cdot \frac{dA}{dT} + U$$

sind A und U je eine Differenz von absoluten Energieinhalten, sie lassen sich also zerlegen.

---

1) Elektrochem. Zeitschr. 7. 122—131. 155—159. 199—206.

2) Ib. 7. 184—188.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. 32. 364—400; Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences 35. 3—38 (1899).

Man gewinnt so die Gleichung für irgend ein in Ruhe befindliches System

$$\mathfrak{A} = T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT} + \mathfrak{U} + M, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

in der $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{U}$ absolute Energiebeträge sind und M eine unbestimmbare, aber für jede Zustandsänderung des Systems unveränderliche Grösse ist, die also bei der Berechnung von Energiedifferenzen des Systems bei verschiedenen Zuständen herausfällt. Dieselbe Zerlegung kann man mit der für Gase und verdünnte Lösungen kinetisch abgeleiteten und experimentell bestätigten Formel

$$A = -RT \ln v_1 + RT \ln v_2$$

(v_1 und v_2 sind die Volumina) vornehmen und erhält so Gleichungen der Form

$$\mathfrak{A} = \pm RT \ln v + N, \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

worin N den Theil der freien Energie darstellt, der nicht in dem Gliede $\pm RT \ln v$ enthalten ist. Setzt man das durch Differentiation der Gleichung (2) gewonnene $\frac{d\mathfrak{A}}{dT}$ in (1) ein, so erhält man durch Differentiation nach T

$$\frac{d^2 N}{dT^2} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{d\mathfrak{U}}{dT} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dT}, \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

woraus durch Integration von T_0 bis T der Ausdruck $\frac{dN}{dT}$ zu berechnen ist; das Integral des zweiten Gliedes rechts ist ein Ausdruck, der ebenso wie M selber bei der Berechnung von Energiedifferenzen herausfällt; $\frac{d\mathfrak{U}}{dT}$ ist bei konstantem Volum gleich der molekularen Wärmekapazität bei konstantem Volum, die c_v genannt sei.

Die Aenderung der freien Energie eines Systems A ist

$$A = (n_1 \mathfrak{A}_1 + n_1' \mathfrak{A}_1' \ldots) - (n_2 \mathfrak{A}_2 + n_2' \mathfrak{A}_2' \ldots), \quad \ldots \quad (4)$$

worin n die Anzahl der an der Reaktion sich betheiligenden Moleküle der einzelnen reagirenden Substanzen, $\mathfrak{A}$ ihre freien Energieinhalte sind. Sind v_1, $v_1' \ldots$ und v_2, $v_2' \ldots$ die Volumina der Stoffe, C_{v1} und C_{v2} die gesammten Wärmekapazitäten im Anfangs- resp. Endzustande des Systems, U die gesammte Aenderung der Gesammtenergie des Systems, ist ferner $\mathfrak{H}$ die Integrationskonstante von Gleichung (3) und

$$H = n_1 \mathfrak{H}_1 + n_1' \mathfrak{H}_1' \ldots - n_2 \mathfrak{H}_2 + n_2' \mathfrak{H}_2' \ldots,$$

so erhält man schliesslich die Gleichung

$$A = RT \ln \frac{v_2^{n_2} \cdot v_2'^{n_2'} \ldots}{v_1^{n_1} \cdot v_1'^{n_1'} \ldots} - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v1} - C_{v2}}{T} \cdot dT + HT + U, \quad (5)$$

die einen vollständigen allgemeinen Ausdruck für die Aenderung der freien Energie bei einem beliebigen — chemischen oder physikalischen — isothermen Vorgang in einem beliebigen System, einerlei ob homogen oder heterogen, darstellt. Die Grössen lassen sich ausser H alle experimentell bestimmen. Von H wissen wir nur, dass es keine Funktion der Temperatur ist, weil alle Summanden, aus der es entstanden, von der Temperatur unabhängige Integrationskonstanten sind.

Wendet man Gleichung (5) auf Gase oder verdünnte Lösungen an, so lässt sich zeigen, dass $\mathfrak{U}_1$, c_{v1}, $\mathfrak{H}_1 \ldots$, ferner $\mathfrak{U}_2$, c_{v2}, $\mathfrak{H}_2 \ldots$ vom Volum unabhängig sind, also auch U, $C_{v1} - C_{v2}$, H. Es wird dann

$$A = RT \ln \frac{v_2^{n_2} \cdot v_2'^{n_2'} \ldots}{v_1^{n_1} \cdot v_1'^{n_1'} \ldots} + \text{konst.}$$

und da für das Gleichgewicht $A = P \cdot V =$ konst.

$$v_2^{n_2} \cdot v_2'^{n_2'} \ldots = K v_1^{n_1} \cdot v_1'^{n_1'} \ldots$$

Schliesslich lässt sich auch die Gleichung der Isochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

ableiten, wenn man annimmt, dass $C_{v1} - C_{v2}$ und H bei konstanter Temperatur unabhängig von den Volumbedingungen des Systems sind. Die Unabhängigkeit von der Temperatur kann aber nicht für beliebige Systeme vorausgesetzt werden, sondern nur für Gase und verdünnte Lösungen, und man muss deshalb für beliebige Systeme die van 't Hoff'sche Isochore durch die allgemeinere Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} \cdot \left(1 - \frac{1}{R} \cdot \frac{\delta F}{\delta \ln K}\right) = \frac{U}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

ersetzen, worin

$$F = \int_{T_0}^{T} \frac{C_{v1} - C_{v2}}{T} \cdot dT - H$$

ist.

Bei der Anwendung der Gleichung (5) auf Gase ergiebt sich unter Zuhilfenahme zweier empirischer Gesetze (des Gesetzes von der Konstanz der spezifischen Wärme der Gase bei konstanter Temperatur und des Satzes von der Proportionalität zwischen der Abkühlung und der Druckabnahme bei der freien Ausdehnung von Gasen) die Gleichung von van der Waals; diese Gleichung wird detaillirt auf Flüssigkeiten angewandt und eine vollständige Gleichung vorgeschlagen, die der Aenderung der spezifischen Wärme mit dem Volum Rechnung trägt. Aus der allgemeinen Gleichung wird eine Formel für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und ihrem Dampf hergeleitet und

aus ihr die Verdampfungswärme berechnet. Die Formel lässt sich auf alle Fälle anwenden, wo die spezifische Wärme bei konstantem Volum für Flüssigkeit und Dampf verschieden ist und ergiebt eine Methode für die Berechnung dieser spezifischen Wärme. Die Formel stimmt vorzüglich für Quecksilber. Im Anschluss daran wird die Dampfdruckkurve besprochen.

Der Schluss bildet Anwendung auf dimolekulare Systeme, Lösungen und auf die Elektrochemie. Bei der Ableitung der van der Waals'schen Gleichung, die unter der Voraussetzung, dass die Wärmekapacität c_v nicht unabhängig vom Volumen ist, lauten würde:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} + \frac{dc_v}{dv} \cdot \text{konst.} \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

(die Konstante müsste erst experimentell bestimmt werden, eine Prüfung der Gleichung ist zur Zeit nicht möglich, da Daten über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Volumen nicht vorliegen), ist gezeigt worden, dass die oben erwähnte Integrationskonstante $\mathfrak{H}$ dadurch definirt ist, dass ihr Volumkoeffizient $\frac{d\mathfrak{H}}{dv}$ dem b der van der Waals'schen Gleichung, also einer Volumkorrektion entspricht. Bei Lösungen giebt es aber zwei Volumkorrektionen, deren eine dem Volumen der gelösten Moleküle, die andere dem der Lösungsmittelmoleküle Rechnung trägt, so dass ein Ausdruck

$$r(v-b)$$

als Volumkorrektion einzuführen ist, in dem b das Eigenvolumen der gelösten Moleküle darstellt, der echte Bruch r den Bruchtheil des Gesammtvolumens bedeutet, der nicht von den Molekülen des Lösungsmittels eingenommen wird, so dass nur $r(v-b)$ Raum den gelösten Molekülen zur freien Bewegung zur Verfügung steht. Betrachtet man den osmotischen Druck in einem einheitlichen Lösungsmittel, so fällt r heraus und es ergiebt sich

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{d\mathfrak{U}}{dv}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

worin $\frac{d\mathfrak{U}}{dv}$ die Wärmetönung beim Hinzufügen von dv Lösungsmittel darstellt. Die Arbeit A beim Uebergang eines Mol des Gelösten von einer Konzentration zur andern ergiebt sich entweder direkt aus Gleichung (5) oder durch Integration von pdv in der Gleichung (8) zu

$$A = RT \ln \cdot \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + U$$

oder bei nicht allzu konzentrirten Lösungen, wo b zu vernachlässigen ist

$$A = RT \ln \cdot \frac{v_2}{v_1} + U, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

eine Gleichung, die mit der von Cady[1] für die Ueberführung eines Metalles von einem Amalgam zu einem anderen anderer Konzentration gefundenen

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{v_2}{v_1} + q$$

identisch ist (π Potentialdifferenz, $F = 96540$ Coulombs, n Werthigkeit, q Wärmetönung in elektrischen Einheiten). (9) ist die allgemeine Gleichung für Konzentrationsketten, es ist also die Nernst'sche Formel für Konzentrationsketten, die für geringe Konzentrationen und Konzentrationsänderungen mit Recht U vernachlässigt, thermodynamisch abgeleitet.

Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung ergiebt sich folgendermaassen. Sind $\mathfrak{A}_1$ und $\mathfrak{A}_2$ die freien Energieinhalte eines Mol des Metalls resp. eines Mols Metallionen, so ist die Arbeit A bei der elektrolytischen Auflösung eines Mol Metall

$$A = \mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2,$$

und sind U, $\mathfrak{U}_1$ und $\mathfrak{U}_2$ die analogen Werthe für die Gesammtenergie, so ist

$$-\mathfrak{U}_2 = U - \mathfrak{U}_1.$$

$\mathfrak{A}_2$ ergiebt sich aus Gleichung (5) zu

$$\mathfrak{A}_2 = -RT \ln r(v_2 - b_2) - T\int_{T_0}^{T} \frac{c_{v2}}{T} \cdot dT + \mathfrak{h}_2 T + \mathfrak{U}_2$$

($\mathfrak{h}$ ist der Theil von $\mathfrak{H}$, welcher bleibt, nachdem die Volumkorrektionen r und b herausgezogen sind); da $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{U}_1$, c_{v2} und $\mathfrak{h}_2$ Konstanten sind, die in den Werth C zusammengefasst sein mögen, so ist (unter Vernachlässigung von b_2)

$$A = C + RT \ln r v_2 + U.$$

Ersetzt man v_2 durch $\frac{RT}{p}$, so erhält man schliesslich (p = osmotischer Druck der Ionen)

$$A = c - RT \ln \frac{p}{r} + U,$$

und für $c = RT \ln P$

$$A = -RT \ln \frac{1}{r} \cdot \frac{p}{P} + U,$$

und in elektrischem Maasse ausgedrückt ($F = 96540$ Coulombs, ν Werthigkeit)

1) Journ. of phys. Chem. 2. 551 (1898).

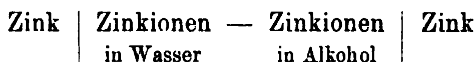
$$\pi = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{r} \cdot \frac{p}{P} + \frac{U}{\nu F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

P unterscheidet sich von der Nernst'schen Lösungstension dadurch, dass es bei konstanter Temperatur von der speziellen Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, während die Lösungstension nur für wässerige Lösungen gilt. r stellt die spezifische Volumkorrektion des Lösungsmittels dar.

Für die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln fand Verf. die Gleichung

$$RT \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + U = 0,$$

worin r_1 und r_2 die Volumkorrektionen für die beiden Lösungsmittel sind. Aus Gleichung (5) leitet sich auf ähnlichem Wege für eine elektromotorische Zelle des Typus



die allgemeine Gleichung

$$A = RT \ln \frac{r_2^2 \cdot v_2 \cdot v_2'}{r_1^2 \cdot v_1 \cdot v_1'} + U$$

ab, worin r_1 und r_2 die beiden Volumkorrektionen für die beiden Lösungsmittel, v_1 und v_1' die Molekularvolumina des positiven resp. negativen Ions im ersten, v_2 und v_2' dasselbe im zweiten Medium bedeuten. Da $v_1 : v_1' = v_2 : v_2'$ ist (der Proportionalitätsfaktor ist eine ganze Zahl), so ist

$$A = 2RT \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + U.$$

Wenn durch die Elektrizitätsmenge nF m Mol überführt werden, so ist die Potentialdifferenz

$$\pi = \frac{2m}{nF} RT \ln \frac{r_2 v_2}{r_1 v_1} + \frac{q}{nF}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

und da nach der Helmholtz-Gibb'schen Gleichung

$$\pi = \frac{d\pi}{dT} \cdot T + \frac{q}{nF},$$

so ist

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{2m}{nF} R \ln \frac{v_2 r_2}{r_1 v_1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

In Wasser und Wasseralkoholgemisch sind die r-Werthe nahe gleich; wählt man die Konzentrationen so, dass $\frac{1}{v_1} = \frac{1}{v_2}$, so muss $\frac{d\pi}{dT} = 0$ sein. Verf. hat Ketten des Typus untersucht und den Temperaturkoeffizienten sehr klein gefunden (in den Ketten Zink, Zink-

sulfat, Wasser, Methyl- oder Aethylalkohol und der analogen Kette für Cadmium), doch sind für diese Salze die Dissociationsgrade sehr ungenau bekannt. Der Dissociationsgrad von Thalliumsulfat ergab sich aus Leitfähigkeitsmessungen in 50 % Methylalkohol gleich dem im Wasser. In der Kette

Thallium | $\frac{1}{100}$ Thalliumsulfat in Wasser — $\frac{1}{100}$ Thalliumsulfat in 40 % Methylalkohol | Thallium

war	Temp.	π	$\frac{d\pi}{dT}$
	24	0,038	0,0000
	10	0,038	

In denselben Ketten, aber 27 % Aethylalkohol, liegen die Temperaturkoeffizienten ebenfalls zwischen 0 und — 0,00001.

In der zweiten Arbeit: Neue Auffassung vom thermischen Drucke und eine Theorie der Lösungen[1] führt G. N. Lewis in die Gasgleichung statt des Gasdruckes den thermischen Druck ein, wodurch die Gleichung auch auf konzentrirtere Gase und Lösungen anwendbar wird. Es wird damit der Druck β bezeichnet, der auf eine innerhalb einer Phase liegende Ebene von beiden Seiten ausgeübt wird, der also vom Aussendruck P verschieden ist, weil an der Oberfläche die Anziehungskräfte der Moleküle unter einander dem Druck entgegen wirken; wird letztere Wirkung als Anziehungsdruck a bezeichnet, so ist $\beta = P + a$. In der van der Waals'schen Gleichung wird der thermische Druck durch den Ausdruck $\frac{RT}{v - b}$ veranschaulicht.

Der thermische Druck einer Phase ist also gleich dem Drucke, den der Stoff ausüben würde, wenn er sich unter denselben Bedingungen wie ein vollkommenes Gas befände, d. h. wenn die Anziehungskräfte der Moleküle auf einander gleich Null wären. Er ist $m \cdot u \cdot n$ proportional, wenn m die Masse, u die Geschwindigkeit und n die Anzahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehenden Schwerpunkte von Molekeln sind. In verdünnten Gasen ist n proportional u, also kinetische Energie $\frac{1}{2} m u^2$ und thermischer Druck proportional. In dichteren Medien ist n nicht proportional u, wenn die Molekeln nicht ideal elastische Körper sind, wenn also die Grösse b der van der Waals'schen Gleichung zur Geltung kommt. Es ist also nicht $\frac{1}{2} m u^2$, wie bisher geschehen, bei konstanter Temperatur für alle Drucke konstant zu setzen, sondern $m \cdot u \cdot n$, der thermische Druck. Die allgemeine Druck-Volumgleichung wäre also

$$\beta = \frac{nRT}{V}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 35. 343—368.

worin β der gesammte oder partielle thermische Druck, n die Zahl der Grammmolekeln der betrachteten Art, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und V das gesammte eingenommene Volumen sind. Darnach würde eine Erweiterung der Avogadro'schen Regel lauten: Alle Stoffe haben bei gleicher Temperatur und gleichem thermischen Druck die gleiche Zahl Moleküle in der Volumeinheit.

Diese Annahmen ermöglichen es, eine Anzahl Lösungsgesetze ohne Zuhülfenahme weiterer Hypothesen abzuleiten. Wegen der mathematischen Ableitungen muss auf das Original verwiesen werden; dieselben führen auf das Raoult'sche, das Nernst'sche, das Gefrierpunkts- und das van 't Hoff'sche Gesetz. Die Erniedrigung des Dampfdruckes (Raoult), die der Löslichkeit (Nernst) und die des Gefrierpunkts beruhen auf der Thatsache, dass der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel zusammen den äusseren Druck und den Anziehungsdruck ausmachen. Je grösser unter sonst gleichen Umständen der thermische Druck des Gelösten ist, desto kleiner ist der des Lösungsmittels, und damit vermindert eine Vermehrung des Gelösten das Bestreben des Lösungsmittels, in eine andere Phase überzugehen, ob in die Gasphase, die feste Phase oder in eine zweite flüssige, ist gleichgültig. Es ergiebt sich aus der Anwendung von Gleichung (13) auf Gelöstes und Lösungsmittel, dass

$$\frac{\psi_1 - \psi_2}{\psi_1} = \frac{n}{n+m} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

oder genauer $-\frac{d\psi}{\psi} = \frac{dn}{m}$

ist; n und m sind die Anzahl Mol des Gelösten und Lösungsmittels, ψ_1 und ψ_2 bezeichnen das Uebertrittsbestreben des Lösungsmittels aus dem reinen Lösungsmittel resp. aus der Lösung (jeder Stoff hat ein Uebertrittsbestreben, d. h. das Bestreben, aus einer Phase in eine andere überzutreten); $d\psi$ stellt die Aenderung in dem Uebertrittsbestreben des Lösungsmittels dar, wenn dn Mol eines Stoffes darin gelöst werden. Diese Gleichungen fassen die oben genannten Gesetze, ausser dem van 't Hoff'schen zusammen. Wenn man m Mol eines Gases A unter konstantem äusseren Druck betrachtet, so wird sein Uebertrittsbestreben durch diesen Druck gemessen. Werden n Mol eines anderen Gases B hinzugebracht (äusserer Druck konstant), so wird der Partialdruck von A um den Bruchtheil $n/(n+m)$ seines ursprünglichen Werthes und sein Uebertrittsbestreben in demselben Verhältniss verringert. (Lösungen in Gasen gehorchen also auch der Gleichung (14).) Denkt man sich A und B von einer nur für A

durchlässigen Membran eingeschlossen, umgeben von A, so tritt, weil A innen einen kleineren Partialdruck hat als aussen, nicht eher Gleichgewicht ein, als bis A innen und aussen denselben Druck hat, d. h. bis der Gesammtdruck im Inneren um den Partialdruck von B grösser ist als aussen. Dies lässt sich direkt auf Lösungen übertragen, und giebt ein Bild für den osmotischen Druck. Man kommt dann zu dem Satz, dass der osmotische Druck einer verdünnten Lösung dem thermischen Partialdruck des Gelösten gleich sein muss, d. h. zu der van 't Hoff'schen Gleichung

$$\pi = \frac{nRT}{V}.$$

Schliesslich bespricht Verf. die Abweichungen der aus seiner Theorie gezogenen Schlüsse von denjenigen der van der Waals'schen Theorie; die Abweichung gipfelt darin, dass diese Unabhängigkeit der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen von dem Volumen annimmt, jene dagegen Veränderlichkeit derselben mit dem Volumen fordert.

A. A. Jakowkin[1] hält die von Nernst gegebene Ableitung des osmotischen Druckes zusammengesetzter Lösungen für nicht exakt, insofern Nernst annimmt, dass das aus mehreren Komponenten bestehende Lösungsmittel seine Zusammensetzung bei dem Durchgang durch eine halbdurchlässige Membran beibehält, was nur in wenigen Fällen der Fall sein dürfte. Lässt man diese Voraussetzung fallen, so ergiebt sich die Höhe h des osmotischen Druckes in Gemischen zu

$$\ln\frac{p_0}{p} = \frac{m\cdot h}{R\cdot T},$$

worin p den Partialdruck des einen Lösungsmittels für die in der Pfeffer'schen Zelle befindliche Lösung, p_0 den Partialdruck desselben Lösungsmittels für das durch die Membran diffundirte Gemisch und m das Molekulargewicht bedeuten. Sind dieselben Grössen für ein anderes Lösungsmittel P, P_0 und M, und setzt man $\frac{M}{m} = k$, so wird die Zusammensetzung des Gemisches, welches die Membran passirt hat, wie auch die Zusammensetzung seines Dampfes durch die Gleichung

$$\frac{P_0}{p_0^k} = \frac{P}{p^k}$$

bestimmt. Die Ueberlegung wird durch einen Kreisprozess erläutert. Verf. hält es für möglich, auf Grund dieser Ableitung die Anziehungsgrösse zwischen Lösungsmittel und Gelöstem experimentell zu ermitteln.

1) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 721—727; Centralblatt **1901**. I. 356.

Die entgegengesetzt geladenen Ionen üben zweifellos auf einander eine elektrostatische Anziehung aus, die, ähnlich wie die gegenseitige Anziehung der Moleküle für den Gasdruck, für eine Lösung eine Verringerung des osmotischen Druckes bedeutet. In einer Arbeit Ueber den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern, hat Vl. v. Türin[1] eine Berechnung dieser Wirkungen angestellt. Denkt man sich in einer von einer halbdurchlässigen Membran umschlossenen Kugel einen binären Elektrolyten von grosser Verdünnung, also so gut wie vollständig dissociirt, umgeben von reinem Wasser, so wird der nach aussen gerichtete osmotische Druck durch die elektrostatische Anziehung verringert. Befinden sich N positive und ebensoviel negative Ionen (ein Unterschied in der Anzahl der beiden, der wegen der sonst auftretenden freien Elektrizität nur verschwindend klein sein kann, hat keinen Einfluss auf die Berechnung) in einer Kugel von dem Radius a, und vertheilen sich in eine Kugel mit dem Radius $a + da$, so ändert sich die elektrostatische Energie W in der Kugel um

$$dW = \frac{2Nq^2 da}{Da^2}$$

wenn q die Ladung eines einzelnen Ions, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung (in erster Anäherung gleich der des Wassers) ist. Dann ist $P = \frac{dW}{dv}$ der durch die Wechselwirkung der Ionen bedingte, von aussen nach innen gerichtete Druck (dv = Volumzunahme). Für die Normalität n gilt

$$\frac{dW}{dv} = P = 1{,}158 \cdot 10^{11} \cdot n \cdot D^{-1} q a^{-1} \text{ Dynen pro qcm.}$$

Für $D = 80$, $q = 10^{-19}$ Coulombs $= 3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. c. gr. sec. Einheiten, wird $P = 0{,}435 \cdot n \cdot a^{-1}$. Da der osmotische Druck p sich zu annähernd $48 \cdot 10^6 \cdot n$ Dynen ergiebt, wird $p = P$, wenn $a = 10^{-8}$ ist. In einer Kugel von dem Radius 10^{-8} cm würde also der osmotische Druck durch die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen aufgehoben, also gleich Null werden.

Ein etwas eigenartiger Versuch, die Theorie der Lösungen von der Arrhenius'schen Ionenhypothese frei zu machen und sie an die Faraday-Maxwell'sche Theorie anzuschliessen, liegt in einer Arbeit von G. Jaumann, Zur Theorie der Lösungen, vor.[2] Die Arbeit

1) Zeitschr. für physik. Chem. **34**. 403—408.

2) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. Wien **109**. 512—553; (Wied.) Ann. d. Physik **3**. 578—617.

zerfällt in die Kapitel: Elektrische Wirbel als Ursache aller elektromotorischen Kräfte; elektromotorische Wirkung der Kreuzgefälle; Wirkung der Quellen der elektrischen Kraft; der osmotische Druck. Abgesehen davon, dass die mathematischen Entwicklungen einen Auszug unmöglich machen, stehen die Schlüsse des Verf. so sehr im Widerspruch mit der ganzen Entwicklung unserer Anschauungen und zum Theil mit dem Experiment, dass ein Widerlegen im Einzelnen einer grösseren Abhandlung bedürfte. So giebt er auf S. 603 in Wied. Ann. eine vorläufige Theorie der Elektrolyse, dass die Elektrolyse ganz allgemein in nichts anderem bestehe, als in dem Auftreten von Sauerstoff an der Anode und dem gleichzeitigen Verschwinden der gleichen Menge Sauerstoff an der Kathode, so dass 0,01036 Grammäquivalente an der Anode entstehen, an der Kathode konsumirt werden, „gleichgiltig, welche Natur die leitende Flüssigkeit hat, wenn sie nur nicht metallisch ist.“ Die Zerlegung in Kation und Anion sei also keine direkte Stromwirkung, sondern sekundärer Natur. Der Elektrolyt sei in der Flüssigkeit in zwei Modifikationen vorhanden, in der dimeren und monomeren, erstere nichtleitend, wie organische Stoffe, in verdünnter dagegen sei der Elektrolyt eine ganz einfache monomere Verbindung zweier Bestandtheile, von denen der eine oxydirbar, der andere reduzirbar sei. Der vom Verfasser in einer „Jugendarbeit“ aufgestellte Satz: „Rein chemische Vorgänge ändern das Gasvolumen nicht“ führt Verf. zu einem Volumgesetz, das die „unnatürliche Avogadro'sche Hypothese“ entbehrlich machen soll, vor allem aber die ad hoc gemachten Dissociations- und Associationsannahmen zur Erklärung der Abweichungen vom Gay-Lussac'schen und van 't Hoff'schen Gesetz ad absurdum führen soll. „Um diesen Widerspruch“ — gegen das Gay-Lussac'sche Gesetz — „zu beseitigen, hält man diese Dämpfe“ — Chloralhydrat und Salmiak — „für dissociirte Verbindungen. Es bedeutet dies beinahe eine contradictio in abjecto. Denn der Salmiakdampf ist nach Deville bei einer noch weit höheren Temperatur beständiger als bei der Zersetzungstemperatur des Ammoniaks. . . .“ Verf. scheint das Experiment, Salmiakdampf bei höheren Temperaturen durch Diffussion in Ammoniak und Salzsäure zu trennen, nicht zu kennen.

Gegen die Dissociationstheorie wenden sich auch N. Tarugi und G. Bombardini in einer Arbeit: Beitrag zum Studium der verdünnten Lösungen.[1] Sie bestimmten Gefrierpunktserniedrigungen, Dampfspannungserniedrigungen und Leitfähigkeiten mehrerer Metall-

1) Gaz. chimica **30.** 405—420.

salze, berechneten daraus den Dissociationsgrad und verglichen. Z. B. fanden sie

Salz	Konzentrat. %	Dissociationsgrad aus Gefrierpunkts-bestimmungen	Dissociationsgrad aus Dampfdruck-bestimmungen	Dissociationsgrad aus Leitfähigkeits-messungen
$FeSO_4$	1,8	0	0	40,00
„	2,09	22	28	34,82
$CdSO_4$	0,85	54	42	41,41
„	5,58	—	8	32
$CuSO_4$	5,32	0	0	23,84
„	6,79	—	97 (!)	32

$MnSO_4$ %	5,8	3,79	3,25	1,35
Gefr.-Erniedr.	0,5	0,7	0,42	0,31
Werthe für *i*	0,7	1,48	0,85	1,86

Aus solchen Messungen Schlüsse für oder gegen irgend eine Theorie ziehen zu wollen, darauf müsste wissenschaftliche Todesstrafe stehen.

Als ein entschiedener Gegner der elektrolytischen Dissociationstheorie, der „physiko-mechanischen“ und Anhänger der Hydrattheorie, der „physiko-chemischen Theorie“ erweist sich D. Konowalow in einer Arbeit: Die Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässeriger Lösung.[1] Verf. hat eine Anzahl Partialdrucke von Ammoniak aus wässerigen Salzlösungen durch Leiten von Luft durch die Lösungen und Auffangen des Ammoniaks in Säure bestimmt. Nach der von ihm aufgestellten Formel leitet Verf. ab, dass in der ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung eine Verbindung $AgNO_3\,2\,NH_3$, in ammoniakalischen $Cd(NO_3)_2$-, $Zn(NO_3)_2$-, $NiCl_2$-, $Cu(NO_3)_2$-, $CuCl_2$-, $CuSO_4$- und $Cu(CH_3COO)_2$-Lösungen Verbindungen des Typus $MX_2 4\,NH_3$ existiren. Da nun ammoniakalische Nickelsulfatlösung (0,67 Mol $NiSO_4$ + 0,31 Mol NH_3 auf 1000 ccm Wasser) nicht viel besser leitet ($k = 357 \times 10^{-8}$) als 0,67 Mol $NiSO_4$ in Wasser allein ($k = 327{,}2 \times 10^{-8}$), schliesst Verf., dass in Wasser ebenfalls Doppelverbindungen, nämlich Hydrate, vorhanden sind, und sucht aus der Litteratur Arbeiten zusammen, die seine Auffassung stützen können. Eine grosse Anzahl Messungen an den verschiedensten Normallösungen zeigen gewisse Regelmässigkeiten, die Verf. dahin diskutirt, dass die Salze in ihrer Wirkung auf NH_3 additiv die Eigenschaften der freien Säuren und Basen zeigen, indem die stärkste Base auch das NH_3 am energischsten austreibt (so erhöht KOH den

1) Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **31**. 910—927 und 985—1008; Chem. Centralbl. **1900**. I. 646 und 939.

Partialdruck um 31 %, NaOH um 25 %) und durch die stärkste Säure diese Wirkung am stärksten paralysirt wird ($\frac{1}{2}Na_2CO_3$ 23 %, $NaCH_3COO$ 16,5 %, NaHCOO 14 %, NaCl 7,2 %; KCl 12,6 %, NaCl 7,2 %, $\frac{1}{2}BaCl_2$ 1,68 %, $\frac{1}{2}SrCl_2$ 1,72 % und $\frac{1}{2}CaCl_2$ 5,8 %). Die Regelmässigkeit wird durch grosses Molekulargewicht verdunkelt. NH_3 nimmt eine Ausnahmestellung ein, was durch die Unvollständigkeit der Reaktion $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$ erklärt wird. Dem Quecksilbersalz $Hg(CN)_2$ muss etwas Gewalt angethan werden, denn Quecksilber erweist sich hier als sehr starke Base. An diese Versuche nun werden Angriffe gegen die Dissociationstheorie geknüpft. Vom Standpunkte der Dissociationstheorie müsste man annehmen, dass NH_4-Salze den Partialdruck des NH_3 sehr viel stärker erhöhen als Alkalisalze, was nicht der Fall ist. Anstatt zu den „geheimnissvollen“ Ionen zu greifen, setzt Verf. an Stelle der elektrolytischen Dissociation die „reale“ Eigenschaft der Hydratation. Die Leitfähigkeit wird bedingt durch Anwesenheit höherer unbeständiger Hydrate des Elektrolyten, die sich um so mehr bilden, je verdünnter die Lösung ist, d. h. je mehr Wasser vorhanden ist. Verf. kann auch die van 't Hoff'sche Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel nicht als Theorie anerkennen, da eine Theorie nur auf Grund der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten aufgestellt werden könne (!) Eine verdünnte NaOH-Lösung ist in der Volumeinheit reicher an Wasser als reines Wasser, da bei der Lösung Kontraktion eintritt. Ohne die Annahme der Hydratation hält Verf. es für unerklärlich, dass in einer solchen Lösung der osmotische Strom von der Lösung zum Wasser geht (?) — Verf. ersetzt den Begriff der Dissociationswärme durch Associations- bezw. Hydratationswärme. Das Verhältniss zwischen Molekularleitfähigkeit einer Lösung und der maximalen Leitfähigkeit ist das Maass der Hydratation. Nur einen Vortheil habe die Dissociationstheorie vor der Hydrattheorie: die Anwendung der mathematischen Formeln. Leider müssen wir uns, da wir die Originalarbeit nicht kennen, auf die kritiklose Wiedergabe des Inhaltes beschränken.

Ist wirklich eine merkliche Hydratation vorhanden, d. h. eine Verbindung zwischen gelöstem und Lösungsmittel, so muss dieselbe nach dem Massenwirkungsgesetz in sehr verdünnten Lösungen, wo die aktive Masse des Lösungsmittels konstant zu setzen ist, von der Konzentration unabhängig sein, sie kann also bei der Berechnung der Leitfähigkeit, der Diffussion und der elektromotorischen Kräfte auf Grund der Lösungstheorie vernachlässigt werden. Immerhin ist ihr Vorhandensein möglich, muss aber dann bei der Untersuchung dynamischer Erscheinungen zum Vorschein kommen. W. Nernst hat

in einer Notiz: Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen I.[1] zwei Wege angegeben, die die Hydratation der gelösten Moleküle und der Ionen zu erkennen gestatten. Der erste wurde von H. Lotmar in einer gleichnamigen Arbeit II.[2] verfolgt. Benutzt man als Lösungsmittel eine wässerige Lösung irgend eines Salzes, das sozusagen als Indikator dient, und schichtet eine Lösung eines anderen Salzes in diesem Lösungsmittel unter das reine Lösungsmittel, so wandert das letztere Salz nach oben, und nimmt, falls es hydratisirt ist, Wasser mit, dem unteren Theil wird also Wasser entzogen; dort muss also die Lösung in Bezug auf das Indikatorsalz konzentrirter werden. Ist das Salz nicht hydratisirt, so wandern sich Wasser und das zweite Salz entgegen, die Konzentration des Indikatorsalzes müsste also im oberen Theil wachsen. Allerdings ist da zu berücksichtigen, dass das Indikatorsalz sich gegen Aenderungen seiner eignen Konzentration wehren wird, indem es selber dem Wasser nach diffundiren wird. Als diffundirende Stoffe dienten Borsäure, Buttersäure und Silbernitrat in 0,5 normaler, Essigsäure in 0,5—2 normaler Lösung, als ruhende Substanz (Indikatorsalz) für den Versuch mit Borsäure und Buttersäure 0,14—0,15 g $AgNO_3$ im Liter, in den Versuchen mit Essigsäure 0,52 g $AgNO_3$ im Liter, in dem Versuch mit Silbernitrat 0,44 g Propionsäure im Liter. Es ergab sich, dass gegen das diffundirende Silbernitrat pro Molekül 2,6—6,5 Moleküle Wasser, gegen 1 Molekül wandernde Essigsäure 0,5—1,4 (um so weniger, je konzentrirter die Essigsäure) Moleküle gewandert waren, während bei den Versuchen mit Borsäure und Buttersäure das Wasser bald gegen, bald mit dem diffundirenden Strom wanderte, im Allgemeinen in noch geringerem Grade als bei Essigsäure. Jedenfalls ist die Annahme Pickering's, dass bedeutende Hydratation vorhanden ist, nicht berechtigt. Durch die Versuche mit Essigsäure könnte auf eine, wenn auch geringe Hydratation in konzentrirten Lösungen geschlossen werden, die der Wanderung des Wassers von verdünnten zu konzentrirten Lösungen entgegen wirkt, jedoch nicht gross genug ist, um sie aufzuheben.

Nimmt man an, dass die Ionen Wassermoleküle addiren können, so geben die Versuche von Lotmar einen Anhalt über die Summe der von den beiden Ionen mitgeführten Wassermenge; die Differenz derselben ergiebt sich auf dem zweiten von Nernst angegebenen Wege,

1) Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1900**. 68—69.

2) Ib. **1900**. 70—85.

der von C. C. Garrard und E. Oppermann in einer gleichnamigen Arbeit III.[1] befolgt ist, nämlich durch die Messung der Ueberführung von starken Säuren, die in Wasser mit Borsäure gelöst sind, welch letztere in oben erwähntem Sinne als Indikatorsalz dient und bei Anwesenheit starker Säuren als nicht dissociirt anzusehen ist. Am Boden eines mit der Lösung gefüllten Becherglases befindet sich ein Platinblech als eine Elektrode, eine Platinspirale, die in ein kleines pipettenartiges Gefäss eingeschlossen ist, als die andere. Nach dem Versuch wird die Pipette oben mit dem Finger geschlossen, herausgehoben, und der Inhalt bestimmt. Zur Untersuchung kamen HCl, HBr, HNO_3 und H_2SO_4. Die mitgeteilten Zahlen, die sich auf das Mitwandern des Wassers mit den Anionen beziehen, bedürfen nach freundlicher brieflicher Mittheilung Herrn Oppermann's der Nachprüfung, deren Resultate demnächst veröffentlicht werden sollen. Jedenfalls kann nach denselben die Hydratation nur sehr gering sein.

Nach Arrhenius sind isohydrische Lösungen solche, die beim Mischen ihren Dissociationszustand nicht ändern, die also z. B. in Bezug auf ein ihnen gemeinsames Ion von gleicher Konzentration sind. Arrhenius hat diese für Säuren aufgestellte Beziehung auch auf andere Elektrolyte ausgedehnt, und Nernst hat sie auf Mischungen von sich dissociirenden Gasen angewendet. W. D. Bancroft[2] hält obige Definition für nicht in allen Fällen zutreffend. Für das Dissociationsgleichgewicht des Gases



$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

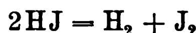
gilt die Gleichung, in der x der Grad des Zerfalls ist,

$$K\frac{1-x}{V} = \frac{x^2}{V^2}.$$

Fügt man zu dem Volumen V ein Gas vom Volumen nV hinzu, das in Bezug auf Chlor von gleicher Konzentration ist, so wird das Gesammtvolumen $(n+1)V$ und es folgt die Gleichung

$$K\frac{1-x}{(n+1)V} = \frac{x^2(n+1)}{(n+1)^2 V},$$

die der obigen gleich ist, da $n+1$ sich heraushebt. Ist dagegen für die Reaktion



$$2HJ = H_2 + J_2$$

die Formel

$$K\frac{(1-2x)^2}{V^2} = \frac{x^2}{V^2},$$

1) Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1900**. 86—89.

2) Journ. of physic. Chem. **4**. 274—289.

so ist diejenige nach Hinzufügung von nV Volumina eines Gases, das in Bezug auf Wasserstoff von gleicher Konzentration ist,

$$K\frac{(1-2x)^2}{(n+1)^2V^2} = \frac{(n+1)x}{(n+1)V}\cdot\frac{x}{(n+1)V}.$$

Hier hebt sich $n+1$ nicht heraus, es muss also die Dissociation zurückgedrängt werden. Dasselbe gilt für den Zerfall des Ammoniumcarbaminats, die Esterifizirung und kann auch auf die elektrolytische Dissociation angewendet werden.

So ist für die Dissociation der Essigsäure

$$K_1\frac{1-x}{V} = \frac{x}{V}\cdot\frac{x}{V}.$$

Da Kaliumacetat eine andere Dissociationskonstante hat, muss man, um gleiche CH_3CO_2-Ionenkonzentration zu haben, eine andere Menge, z. B. A g Salz in demselben Volum lösen, so dass

$$K_2\frac{A-x}{V} = \frac{x}{V}\cdot\frac{x}{V},$$

$$A = \frac{K_1+(K_2-K_1)x}{K_2}.$$

Mischt man nV der Kaliumacetat- zu $1V$ der Essigsäurelösung, so bekommt man

für Essigsäure

$$K_1\frac{1-x}{(n+1)V} = \frac{(n+1)x}{(n+1)V}\cdot\frac{x}{(n+1)V},$$

für Kaliumacetat

$$K_2\frac{n(A-x)}{(n+1)V} = \frac{(n+1)x}{(n+1)V}\cdot\frac{nx}{(n+1)V}.$$

$n+1$ und n heben sich fort, folglich wird durch das Mischen das Dissociationsgleichgewicht nicht gestört. Ebenso ist es bei der Mischung von Essigsäure und Zinkacetat, und von Natriumsulfat und Natriumoxalat, dagegen nicht bei Zinkacetat und Zinksulfat, denn hier ist

Zinksulfat

$$K_2\frac{A-x}{V} = \frac{x}{V}\cdot\frac{x}{V},$$

$$K_2\frac{(A-x)n}{(n+1)V} = \frac{(n+1)x}{(n+1)V}\cdot\frac{nx}{(n+1)V}.$$

Zinkacetat

$$K_1\frac{1-x}{V} = \left(\frac{2x}{V}\right)^2\cdot\frac{x}{V},$$

$$K_1\frac{1-x}{(n+1)V} = \left(\frac{2x}{(n+1)V}\right)^2\cdot\frac{(n+1)x}{(n+1)V}.$$

Für Zinksulfat hebt sich n und $n+1$ fort, nicht als für Zinkacetat, es wird also das Dissociationsgleichgewicht des letzteren durch die

Mischung ein anderes. Allgemein ergiebt sich, dass für zwei nach den Formeln

$$a A_1 = b B + c C_1 + d D_1 \ldots + m M_1$$
$$a A_2 = \beta B + \gamma C_2 + \delta D_2 \ldots + \mu M_2$$

dissociirende Elektrolyte (oder Gase) die Anzahl der an der Reaktion theilnehmenden Ionen der den beiden Reaktionen gemeinsamen Art, d. h. die Koeffizienten b und β von B gleichgiltig ist, dass jedoch die Summe der sämmtlichen anderen Koeffizienten gleich Null sein muss (wobei die auf verschiedenen Seiten der Gleichung stehenden Koeffizienten verschiedenes Vorzeichen haben), damit durch die Mischung keine Aenderung des Dissociationszustandes eintritt, d. h. es muss

$$c + d \ldots + m = a$$
$$\gamma + \delta \ldots + \mu = a$$

sein. Ist $c + d \ldots + m > a$, so wird die Dissociation verstärkt, ist $c + d \ldots + m < a$, so wird sie zurückgedrängt, und dasselbe gilt für den zweiten Elektrolyten.

Für starke Elektrolyte, für die das van 't Hoff'sche Gesetz $K \cdot c_{\text{salz}} = c_{\text{Ionen}}^{\frac{3}{2}}$ gilt, heben sich die Faktoren $n + 1$ und n nie fort, es wird also immer Dissociationsänderung stattfinden, wie an Salzsäure und Kaliumchlorid rechnerisch gezeigt wird. Das Ostwald'sche und das van't Hoff'sche Gesetz werden in die Formel $Kc_s = c_i^{\frac{n}{2}}$ zusammengefasst und man erhält allgemein für die Gleichgewichtskonstanten die Formeln von Storch[1]

$$K_1 \frac{1-x}{V} = \left(\frac{x}{V}\right)^{\frac{n_1}{2}} \cdot \left(\frac{x}{V}\right)^{\frac{n_1}{2}},$$

$$K_2 \frac{A-x}{V} = \left(\frac{x}{V}\right)^{\frac{n_2}{2}} \cdot \left(\frac{x}{V}\right)^{\frac{n_2}{2}}.$$

Ist $n_1 = n_2 = 2$, so tritt durch die Mischung keine Aenderung ein, ist n_1 oder n_2 grösser als 2, so wächst die Dissociation für den betreffenden Elektrolyt, ist n_1 oder n_2 kleiner als 2, so nimmt die Dissociation ab. Mischt man z. B. Essigsäure und Salzsäure, so bleibt zunächst die Dissociation der Essigsäure ungeändert, diejenige der Salzsäure nimmt aber ab und dann tritt als sekundärer Prozess infolge der H-Ionen-Abnahme Wachsen der Essigsäuredissociation ein; dies wird ebenfalls formulirt.

Mischt man 0,01 KCl und 0,01 NaCl, so berechnet sich nach obiger Formel eine Dissociationsabnahme der beiden um etwa 1 %.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**. 13 (1895).

A. T. Lincolm hat nun die betreffende Messung gemacht und die Leitfähigkeit der Mischung zu 0,001310 gefunden, während sie kleiner als 0,0013005, das Mittel aus den Leitfähigkeiten für 0,01 KCl = 0,001413 und 0,01 NaCl = 0,001188, sein müsste. Hier müssen also noch unbekannte Einflüsse auftreten. Ein interessantes Beispiel ist die Mischung von KCl und NH_4Cl; Arrhenius fand, dass durch Mischen der 0,1 normalen Lösungen der Dissociationsgrad ungeändert bleibt, Lincolm fand für andere Konzentrationen das Gegentheil. Jones und Knight haben die Mischungen in einem grösseren Konzentrationsbereich studiert und gefunden, dass das Mittel der Leitfähigkeit bei grossen Konzentrationen grösser, bei 0,1 normal gleich, bei grossen Verdünnungen kleiner ist als die beobachtete Leitfähigkeit. Es ist hier also wahrscheinlich Bildung des Doppelsalzes anzunehmen.

Gefrierpunktsmessungen. — Im vorigen Jahre[1] haben wir eine Polemik zwischen Dieterici und Noyes erwähnt, zu der jetzt Meyer Wildermann in einer Arbeit:[2] Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen und die Theorie der Lösungen, das Wort gegen Dieterici ergreift. Die Gültigkeit der Gasgesetze für wässrige Lösungen von Nichtelektrolyten erstreckt sich nur auf verdünnte Lösungen bis zu einer gewissen Konzentration. Dieterici hat aber mit der von ihm ausgearbeiteten Methode (Messung der Dampfdruckerniedrigungen) Konzentrationsgebiete untersucht, die weit ausserhalb der Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes liegen und aus seinen Messungen Rückschlüsse auf dieses und auf die Richtigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen gezogen. Das ist auch schon deshalb nicht angängig, weil die Fehler der Methode Dieterici's bei verdünnten Lösungen nach seiner eigenen Angabe bis 12 % betragen können, während die Uebereinstimmung zwischen den Versuchen des Verf., denen von Raoult, Abegg, Loomis u. A. sehr gut ist. Es ist also nicht richtig, wie Dieterici es thut, aus den Werthen der Dampfspannungserniedrigung auf die Brauchbarkeit der Gefrierpunktsmethoden zu schliessen, sondern umgekehrt.

In einem Anhang bespricht Meyer Wildermann eine am Schluss vorigen Jahres erschienene Arbeit von Loomis, und im Verlauf seiner Arbeit die Geschichte der Gefrierpunktsmessungen, aus denen wir kurz das Wesentlichste, soweit es in diesem Jahrbuch noch nicht besprochen ist, wiedergeben wollen (s. a. S. 77). — 1893 fand Jones mit

1) Jahrb. **6**. 19.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 288—302.

dem $^1/_{1000}$ ° Thermometer und einer Methode, die später die Grundlage der weiteren Entwicklung der Gefriermethode bildete, molekulare Depressionen für Nichtleiter, die 10—15 % grösser waren als die normalen, 1894 Loomis mit einem $^1/_{100}$ ° Thermometer solche, die 10 % zu klein waren. 1894 wandte Meyer Wildermann eine Methode an, die bis zu 0,0001° konstante Gefrierpunkte ergab, und zwar normale, mit dem van't Hoff'schen Gesetz übereinstimmende Werthe. Abegg erhielt bald darauf für Rohrzucker abnehmende, für Alkohol normale Werthe, woraus Nernst schloss, dass die Gefrierpunktsmethoden keine wahren, sondern nur scheinbare Gefrierpunkte ergeben. 1899 bespricht Meyer Wildermann in einer Arbeit, Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen,[1] die Fehlerquellen der Gefriermethoden und die Mittel, sie zu verhindern. Während Wasser von 0,02 ° Depression das Eis in feinen Nadeln abscheidet, bildet in sehr verdünnten Lösungen, die nur einige Tausendstel Grade Erniedrigung haben, das Eis Kapseln und Säcke, die sich um die Quecksilberkugel des Thermometers ansetzen und zu Fehlern Anlass geben. Die zufälligen Verunreinigungen des durch Luftdurchleiten gereinigten Wassers (Nichtflüchtigkeit organischer gelöster Stoffe, wechselnde Löslichkeit der Luft etc.) geben schon zu Unterschieden Anlass, die eine so genaue Messung, wie Loomis sie angiebt, zwecklos macht. Die 0,01 und 0,001° Thermometer sind vorübergehenden Aenderungen unterworfen; um sie zu eliminiren, muss man die Methode so einrichten, dass man den Gefrierpunkt während längerer Zeit beobachtet. Auch der Atmosphärendruck und der innere Druck der Quecksilbersäule kann von Einfluss sein. Gleicher Art werden eine grosse Reihe Einzelheiten besprochen, die bei den genauen Messungen sehr verdünnter Lösungen wohl zu beachten sind, bei grösseren Konzentrationen aber, da die Fehler zumeist von der Konzentration unabhängig sind, nicht mehr ins Gewicht fallen.

In einer weiteren Arbeit: Ueber die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden,[2] diskutirt Meyer Wildermann rechnerisch die Fehler seiner und anderer Methoden und kommt zu dem Schluss, dass selbst dann, wenn Fehler des Temperaturmessers und ausserhalb der Methoden liegende Fehler ausgeschlossen sind, verschiedene Experimentatoren verschiedene Werthe erhalten werden; es müssen die vom Verf. besprochenen Fehlerquellen zu der Beurtheilung der Richtigkeit der erhaltenen Werthe herange-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. 508—526 (1899).
2) Ib. **30**. 577—585 (1899).

zogen werden. Was für die Gefrierpunktsmessungen gilt, gilt in noch höherem Maasse für die Dampfdruckmessungen. Loomis[1] hat neuerdings neue Messungen veröffentlicht, die sich in die Beobachtungen von Meyer Wildermann, Abegg und Raoult sehr gut einreihen und durchaus dem van 't Hoff'schen Gesetz entsprechende Zahlen geben, d. h. Konstanz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (= 1,86) bei verschiedenen, allerdings nicht sehr hohen Konzentrationen. Auch eine neue Dampfdruckmethode von Smith hat an Nichtleitern ergeben, dass von Konzentrationen von 0,78 abwärts der van 't Hoff'sche Faktor i in der Gleichung $p \cdot v = R \cdot T \cdot i$ sehr nahe 1 ist, bei höheren Konzentrationen allerdings wächst.

R. Schenck hat in seinen Arbeiten über krystallinische Flüssigkeiten[2] das p-Azooxyanisol als Lösungsmittel für kryoskopische Messungen vorgeschlagen, da es bei einer bestimmten Temperatur von dem trüben krystallisch-flüssigen Zustande in den Zustand einer klaren Flüssigkeit übergeht, d. h. von der anisotropen Phase in die isotrope. Dieser Temperaturpunkt wird durch gelöste Substanzen in gleicher Weise herabgedrückt wie der Schmelzpunkt eines festen Körpers. Schenck fand die ausserordentlich grosse Depressionskonstante $K = 764$. K. Auwers und H. M. Smith haben in einer neuerdings veröffentlichten Arbeit über Vermischte kryoskopische Beobachtungen, in welcher Auwers zunächst eine Reihe Messungen an organischen Körpern in verschiedenen Lösungsmitteln beschreibt, die Konstante des Azooxyanisols neu bestimmt. Der Umwandlungspunkt ergab sich zu 134,5°. Doch zeigte sich zunächst für K eine starke Abweichung von dem Schenck'schen Werth und ferner, dass für einige Stoffe die Molekulargewichtsbestimmung durch ihre erniedrigende Wirkung richtige, für andere aber ganz falsche Werthe ergaben, so dass für den Gebrauch in der Laboratoriumspraxis die Konstante erst einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden müsste.

Die Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Dissociationsgrad von Elektrolyten wurde von Mac Gregor durch eine graphische Methode verfolgt (Ueber ein Diagramm von Gefrierpunktserniedrigungen von Elektrolyten[3]). Die äquivalente Gefrierpunktserniedrigung δ berechnet sich für sehr verdünnte Lösungen

$$\delta = \frac{k}{p}[1 + \alpha(q - 1)],$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 578—606.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**. 337 (1898); **27**. 167 (1898); **28**. 280 (1899).

3) Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 211—235. Philos. Mag. **50**. 505—519.

worin k die Gefrierpunktskonstante, p die Anzahl der gelösten Aequivalente eines Salzes, dessen Moleküle sich bei der Dissociation in q Ionen spalten, α der Dissociationsgrad ist. Zeichnet man nun eine Kurvenschaar mit den Dissociationsgraden als Ordinaten und den Aequivalent-Gefrierpunktserniedrigungen als Abscissen, so müssen die Kurven bei unendlicher Verdünnung ($\alpha = 1$) die durch obige Gleichung dargestellte gerade Linie tangiren. Man zeichnet nach der Gleichung eine Anzahl Linien, unter Benutzung verschiedener Werthe für k — 1,83, 1,84, 1,85 etc. — und verschiedener Werthe für q, und die Linie, welche von der nach den experimentell gefundenen, der Litteratur entnommenen Werthen der Gefrierpunktserniedrigungen gezeichneten Kurve tangirt wird, zeigt, welcher Werth für k und q richtig war. Die Dissociationsgrade wurden den Leitfähigkeitsmessungen entnommen. Zunächst zeigte sich, dass alle Elektrolyte auf den Werth für die Depressionskonstante

$$k = 1{,}85 \pm 0{,}01$$

hindeuten. Was den Werth q anlangt, so möge folgendes als Erläuterung dienen. Ein binärer Elektrolyt kann die Formen



$$MX,\ M_2X_2\ \ldots$$

in der Lösung haben, und diese Moleküle können in die Ionen



$$M_2X + X,\ M_2 + X_2,\ 2M + 2X \text{ oder } M + MX_2$$

zerfallen. Verf. giebt zunächst Tabellen für den Dissociationsgrad und die Gefrierpunktserniedrigungen wieder, und zwar für KCl (nach Barnes, Loomis, Jones, Raoult, Abegg, Wildermann, Ponsot), NaCl (Barnes, Loomis, Jones, Raoult, Abegg, Arrhenius, Ponsot), HCl (Barnes, Loomis, Jones), NH_4Cl (Loomis, Jones), KNO_3 (Loomis), HNO_3 (Loomis, Jones), KOH (Loomis, Jones), $BaCl_2$ (Loomis, Jones, Ponsot), K_2SO_4 (Archibald, Loomis, Jones, Abegg, Arrhenius, Ponsot), Na_2SO_4 (Archibald, Loomis, Raoult, Arrhenius), H_2SO_4 (Barnes, Loomis, Jones, Ponsot, Wildermann), Na_2CO_3 (Loomis, Jones), $MgSO_4$ (Loomis, Jones), H_3PO_4 (Loomis, Jones), die in oben beschriebener Weise geprüft wurden. KCl bildet in verdünnten Lösungen einfache Moleküle mit einfacher Dissociation, bei konzentrirten Lösungen bilden sich entweder in grösserer Menge Doppelmoleküle mit gleicher Dissociationsform oder in geringer Menge Doppelmoleküle mit Dissociation in $KCl_2 + K$ oder $K_2Cl + Cl$. NaCl verhält sich ebenso, doch ist die Association geringer. HCl, das ein Minimum in der Aequivalenterniedrigung aufweist, scheint stärker associirt zu sein als KCl. NH_4Cl hat unter der Annahme von $k = 1{,}85$ in grösseren Verdünnungen keine Doppelmoleküle, in konzentrirteren Lösungen langsam wachsende Association. Für KNO_3 und HNO_3 sind die Daten

nicht übereinstimmend genug, um Schlüsse zu ziehen, ebenso für KOH. $BaCl_2$ zeigt keine Association und dissociirt in drei Ionen; K ist näher 1,85 als 1,87. H_2SO_4 in grossen Verdünnungen hat einfache Moleküle und dissociirt in drei Ionen, bald aber beginnt entweder Association oder Dissociation in zwei Ionen, zuerst langsam, dann sehr schnell mit wachsender Konzentration. Aehnlich verhält sich K_2SO_4, doch ändert sich die Konstitution zuerst langsamer als bei H_2SO_4, bei grosser Konzentration aber schneller. Für Na_2SO_4 sind die Kurven zur Interpretation zu unsicher. $MgSO_4$ verdoppelt seine Moleküle stetig bei wachsender Konzentration. Die Kurve für H_3PO_4 lässt sicher darauf schliessen, dass es in sehr verdünnten Lösungen einfache Moleküle bildet, die in zwei Ionen zerfallen, mit wachsender Konzentration verdoppelt sich aber bald die Molekülgrösse stetig, desto mehr, je konzentrirter die Lösung. Die Doppelmoleküle dissociiren in vier, drei oder zwei Ionen, aber nicht in mehr.

Die im Jahrbuch 5. S. 80 besprochenen Arbeiten von Mac Gregor und Archibald, die eine von Mac Gregor aufgestellte Formel für die Berechnung des Dissociationszustandes in Mischungen mehrerer Elektrolyte prüften, aber sich auf äquimolekulare Mischungen beschränkten, werden im Berichtsjahre von J. Barnes (Ueber die Gefrierpunktserniedrigungen in Mischungen von Elektrolyten [1]) auf beliebige Mischungen ausgedehnt und besonders auf die Berechnung von Gefrierpunktserniedrigungen angewandt. Macht man die Voraussetzung, dass die erniedrigende Wirkung der einzelnen Moleküle und Ionen durch Anwesenheit fremder Ionen und Moleküle nicht beeinflusst wird, so ergiebt sich die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung $\varDelta$ zu

$$\varDelta = M_1 N_1 [1 + \alpha_1 (m_1 - 1)] + M_2 N_2 [1 + \alpha_2 (m_2 - 1) + \ldots..$$

worin M die Molekularerniedrigungen, N die Konzentrationen, α die Dissociationskoeffizienten in der Mischung und m die Zahl der Ionen sind, in die die Elektrolyte zerfallen. Verf. bestimmte zunächst die Leitfähigkeiten von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure bei 0^0 und 18^0 (Apparate, Methode und Reinigung der Substanzen wird beschrieben), berechnete aus dem ziemlich gut konstanten Werth für $\frac{\mu_{18} - \mu_0}{\mu_{18}}$ (für $KCl = 0{,}366$, für $NaCl = 0{,}381$, für $HCl = 0{,}301$) und aus dem Kohlrausch'schen Werth für $\mu_{\infty 18}$ den Werth $\mu_{\infty 0}$ und daraus die Dissociationsgrade. Da die Messungen an und für sich von Interesse sind, sind sie im Kapitel Leitfähigkeit wiedergegeben. Die Gefrierpunktserniedrigungen wurden ebenfalls neu gemessen.

1) Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10.** 139—161.

Für die beiden Elektrolyte KCl und NaCl wurde der Dissociationsgrad der Mischung aus den Dissociationsgraden der einzelnen Salze nach der Methode von Mac Gregor bestimmt (s. S. 80) und der Vergleich der Δ Werthe aus obiger Formel mit den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen ergab eine vorzügliche Uebereinstimmung. Dasselbe gilt für Mischungen von NaCl und HCl. Für die Mischungen der drei Elektrolyte ist die Berechnung des Dissociationsgrades in der Mischung etwas komplizirter, lässt sich jedoch durchführen; auch hier stimmten die beobachteten mit den berechneten Gefrierpunktserniedrigungen bis auf Fehler von höchstens 0,7 % überein.

Bei Untersuchungen über die Konstitution von Doppelsalzen treten bei einigen Elektrolyten Anomalien in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung auf, die von H. C. Jones und V. J. Chambers (Ueber einige anomale Gefrierpunktserniedrigungen in Lösungen der Erdalkalichloride und -bromide,[1]) genauer untersucht wurden. Bei einigen Doppelsalzen zeigte sich nämlich, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit wachsender Konzentration zunahm, anstatt, wie aus der Dissociationstheorie geschlossen werden müsste, abzunehmen, und zwar derart, dass sie für Normallösungen zuweilen grösser war, als die theoretische molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei unendlicher Verdünnung. Da sich dies bei den Doppelsalzen der Erdalkalien besonders zeigte, so wurden diese gesondert untersucht, und die mitgetheilten Kurven zeigen, dass die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen zwischen 0,1 und 0,2 normaler Konzentrationen ein Minimum haben, um dann bei grossen Konzentrationen über die aus vollkommener Dissociation berechneten zu wachsen. Dagegen zeigen die Leitfähigkeitsmessungen an derselben Stelle keine Anomalien. Dasselbe gilt für Cadmiumchlorid, wohingegen die Kurven für Leitfähigkeit und molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung für die Alkalihalogene und die Halogene der Magnesiumgruppe völlig normal verlaufen. Verf. erklären dies mit Bildung von komplexen Salzen durch Anlagerung von Wasser; die sehr unbeständigen komplexen Verbindungen, die mehrere Moleküle Wasser enthalten dürften, wirken als einfache Moleküle, entziehen aber dem Lösungsmittel einen Theil, wodurch das Verhältniss des Gelösten zum Lösungsmittel abnorm wächst. Verf. weisen darauf hin, dass die anomalen Salze zugleich in festem Zustande stark hygroskopisch sind, und halten einen Zusammenhang hiermit für wahrscheinlich.

---

1) Amer. Chem. Journ. 23. 89—105.

Diese Vermuthung wird durch eine Arbeit von V. J. Chambers und J. C. W. Frazer, Ueber ein Minimum in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch gewisse Säuren und Salze,[1] gestützt. Sie untersuchten weitere hygroskopische Körper wie Salzsäure, Phosphorsäure, Natriumacetat, Zinkchlorid, Strontiumjodid, Cadmiumjodid und Kupfersulfat, und fanden bei allen ein sehr deutlich ausgeprägtes Minimum, abgesehen von Kupfersulfat, bei dem das Minimum nicht so scharf hervortrat.

Eine allgemeine graphische Methode für die Berechnung der Dissociation komplexer Lösungen gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem[2] ist von J. G. Mac Gregor ausgearbeitet worden. Verf. beschrieb früher[3] eine Methode, die Dissociation von Mischungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion zu berechnen, die die Kenntniss der Leitfähigkeit der einzelnen Lösungen voraussetzte und voraussetzte, dass das Volumen bei der Mischung nicht geändert wird. Die Modifikation der Rechnung, welche Gegenstand vorliegender Mittheilung ist, setzt nicht die Kenntniss aller Daten in Bezug auf die Leitfähigkeit der einzelnen Elektrolyte voraus, und ist überdies exakter.

Bestimmung der Dissociation, wenn die Konzentration bekannt ist. Setzt man voraus, dass jeder der beiden Elektrolyte in der Mischung eine Region der Lösung für sich einnimmt, dass die Gleichgewichtsgesetze auf jede dieser Regionen, sowie auf den ganzen von der komplexen Lösung eingenommenen Raum angewendet werden können, dass ferner die Ionenkonzentrationen der beiden Salze in ihren Regionen in derselben Weise von der Verdünnung abhängen, wie im Falle einfacher Lösungen, so wird die Beziehung zwischen Dissociationsgrad, der Menge Salz und der Verdünnung, letztere bezogen auf den fingirten, von den betreffenden Elektrolyten eingenommenen Raumtheil der ganzen Lösung, durch vier Gleichungen gegeben. Nennt man die Konzentrationen (Gramm-Aequivalent pro Liter) der Elektrolyte I und II N_1 und N_2, ihre Dissociationsgrade α_1 und α_2 und ihre räumlichen Verdünnungen (Liter pro Gramm-Aequivalent) V_1 und V_2, so ist

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

1) Amer. Chem. Journ. **23**. 512—530.

2) Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc., **10**. 67—78 (1899); Z. f. physik. Chem. **33**. 529.

3) Jahrb. **4**. 33.

$$\frac{\alpha_1}{V_1} = f_1(V_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{\alpha_2}{V_2} = f_2(V_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Gleichungen bedeuten: (1) Die Anzahl Gramm-Ionen der beiden Elektrolyte in der Volumeinheit der zu ihnen gehörigen fingirten Regionen ist gleich. (2) Das Volumen der Lösung ist gleich der Summe der Volumina der beiden Regionen. (3) und (4) Die räumlichen Ionenkonzentrationen sind Funktionen der respektiven räumlichen Verdünnungen. Die Funktionen f_1 und f_2 können durch genaue Beobachtungen der Leitfähigkeit der einfachen Lösungen von I und II gefunden werden. Da die Funktionen sehr komplex sind, sind sie nicht algebraisch zu lösen, sondern müssen graphisch gefunden werden. Man zeichnet für die beiden einfachen Elektrolyte I und II nach den Leitfähigkeitsmessungen sorgfältige Kurven mit der Verdünnung als Ordinate und der Ionenkonzentration als Abscisse. Annähernd sind es rechtwinklige Hyperbeln, die bei grossen und kleinen Verdünnungen schwache Krümmungen haben, starke dagegen bei mittleren Verdünnungen, wo sehr viel beoachtete Punkte für das Ausziehen der Kurve erforderlich sind. Man kann sich bei geringerem Beobachtungsmaterial dadurch helfen, dass man Kurven Konzentration / Ionenkonzentration zeichnet, die geringere Krümmungen haben, also besser zur Interpolation geeignet sind, indem man ein anderes Koordinatensystem wählt. In einigen Fällen kann man die Kurven Aequivalentleitfähigkeit/lineare Konzentration (d. i. dritte Wurzel aus der Konzentration) verwenden, die für einwerthige Salze praktisch linear verlaufen.

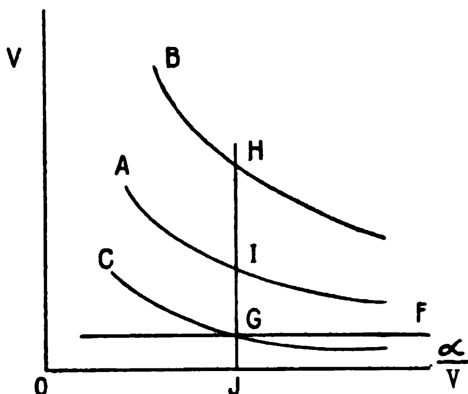


Fig. 27.

Sind in Fig. 27 *A* resp. *B* die Verdünnung/Ionenkonzentrationskurven der Elektrolyte I und II, so hat man zwei Punkte auf diesen Kurven zu suchen, deren Abscissen gemäss Gleichung 1 gleich sind und deren Ordinaten der Gleichung 2 genügen. Dies lässt sich genau und schnell durch folgende drei Methoden erreichen.

1. Man zeichnet eine neue Kurve *C* mit denselben Abscissen, deren Ordinaten aber gleich der Summe von N_1 mal den Ordinaten

von A plus N_2 mal den Ordinaten von B sind. Man zieht eine Gerade FG parallel zur Abscisse (Ionenkonzentration) und in der Entfernung $= 1$ von ihr und durch den Schnittpunkt der Geraden GF mit der Kurve C eine Senkrechte JH. Dieselbe scheidet A in I und B in H; I und H sind die gesuchten Punkte, denn sie haben dieselben Abscissen OJ, und ihre Ordinaten JI und JH genügen den Gleichungen

$$N_1 \cdot IJ + N_2 \cdot JH = GJ = 1,$$
$$\alpha_1 = OJ \cdot IJ \text{ und } \alpha_2 = OJ \cdot HJ.$$

2. Da die Gleichung 2 in der Form

$$V_1 + \frac{N_2}{N_1} V_2 = \frac{1}{N_1}$$

geschrieben werden kann, kommt man auch auf folgendem Wege zum Ziel. D in Fig. 28 ist eine neue Kurve mit derselben Abscisse

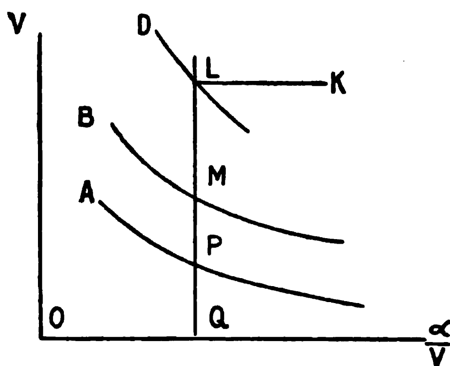


Fig. 28.

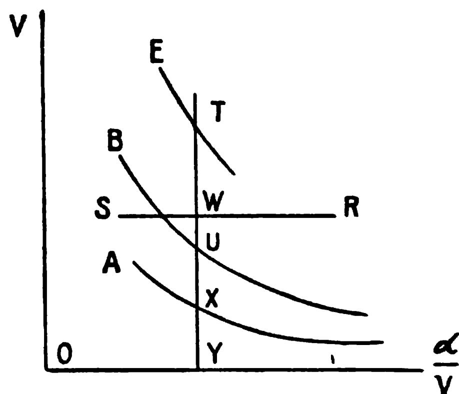


Fig. 29.

wie A und B, ihre Ordinaten sind die Summe der Ordinaten von A plus $\frac{N_2}{N_1}$ mal den Ordinaten von B. In der Entfernung $\frac{1}{N_1}$ von der Abscisse zeichnet man die ihr parallele Linie KL, die D in L schneidet. Die Senkrechte von L auf die Abscisse schneidet die Kurven A und B in den gesuchten Punkten M und P. Ihre Abscissen sind dieselben, und ihre Ordinaten genügen der Gleichung

$$PQ + \frac{N_2}{N_1} MQ = LQ = \frac{1}{N_1}; \; \alpha_1 = OQ \cdot PQ \text{ und } \alpha_2 = OQ \cdot MQ.$$

3. Eine neue Kurve E (Fig. 29) hat wiederum dieselben Abscissen wie A und B, aber als Ordinaten die Strecken $\frac{N_2}{N_1}$ mal den Ordinaten von B. RS ist parallel der Abscisse und in der Entfernung $\frac{1}{2N_1}$ von ihr. Man zeichnet nach Augenmaass eine Linie

TY parallel der Ordinatenachse so, dass das zwischen E und A liegende Stück derselben durch RS halbirt wird (im Punkte W). Diese schneidet A und B in den beiden gesuchten Punkten U und X. Denn OY ist ihre gemeinsame Abscisse, und die Ordinaten XY und UY gehorchen der Gleichung

$$XY + \frac{N_2}{N_1} \cdot UY = 2\,WY = \frac{1}{N_1}; \quad \alpha_1 = OY \cdot XY \text{ und } \alpha_2 = OY \cdot UY.$$

Die beiden letzten Methoden sind genauer als die erste, die zweite erfordert kein Zeichnen nach Augenmaass wie die dritte, so dass sie die brauchbarste Methode ist. Die dritte wird aber einfacher, wenn man Koordinatenpapier benutzt.

Bestimmung der Konzentration, wenn der Ionisationsgrad bekannt ist. Will man die Konzentration finden, die eine komplexe Lösung haben muss, damit die Ionenkonzentrationen der beiden Elektrolyte einen bestimmten Werth haben, so genügt es nicht, dass die beiden Werthe α_1 und α_2 gegeben sind, da sie nicht unabhängig von einander sind. Es bedarf noch der Kenntniss eines weiteren Faktors. 1. Gegeben seien der gewünschte Ionisationszustand und die Konzentration in Bezug auf den einen Elektrolyten, gesucht die Konzentration des anderen. A und B (Fig. 29) seien die Kurven Verdünnung/Ionenkonzentration, OY ist gegeben. Ist N_1 ebenfalls gegeben, so ist nur $\frac{N_2}{N_1}$ zu bestimmen, d. h. N_2. Man zeichnet YT parallel der Ordinate, die A und B in X und U schneidet. Man zieht RS parallel zur Abscisse in einer Entfernung von $\frac{1}{2N}$; sie schneidet YT in W; trägt man nun WT gleich XW ab, so ist $TY/UY = \frac{N_2}{N_1}$. — 2. Der gewünschte Ionisationszustand und das Verhältniss der Konzentrationen von I und II seien gegeben. Wie oben ist OY gegeben (Fig. 29). Man zieht YT parallel der Verdünnungsordinate, macht es so lang, dass TY/UY gleich dem gegebenen Verhältniss $\frac{N_2}{N_1}$ ist, und theilt XT in zwei Hälften in Punkt W. Dann ist

$$WY = \frac{1}{2N_1}, \quad N_1 = \frac{1}{2\,WY}.$$

— 3. Der gewünschte Ionisationszustand und die gesammte Konzentration $(N_1 + N_2)$ oder die Differenz der Konzentrationen $(N_1 - N_2)$ seien gegeben. Hier ist $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$ bekannt, ebenso α_1 und α_2, woraus N_1 und N_2 gefunden werden können. — 4. Gegeben sei der gewünschte Ionisationszustand in einer Lösung, die eine bestimmte Leitfähigkeit haben soll. Bekannt sind α_1, α_2, $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$. Ferner ist die Leit-

fähigkeit $k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2}$, worin μ_∞ die Leitfähigkeiten der einfachen Lösungen bei unendlicher Verdünnung, also bekannt sind. N_1 und N_2 sind also leicht zu berechnen.

Andere Methoden zur Bestimmung der Dissociation komplexer Lösungen. Hier vergleicht Verf. die Dissociationsgrade, die Schrader durch Beobachtungen der Leitfähigkeit und der Ueberführung an Mischungen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid gefunden hat, mit den nach Verf. Methode gefundenen. Die Unterschiede sind aber ziemlich gross (bis 10%), vielleicht deshalb, weil die Ueberführungsmessungen nicht sehr genau sind. Kay[1] hat eine Näherungsmethode angegeben, um gleiche Rechnungen anzustellen. Auch mit den nach dieser Methode erhaltenen Werthen vergleicht Verf. die seinigen und findet eine bei Weitem bessere Uebereinstimmung der letzteren. Da die Gregor'sche Methode aber exakter ist, auch nicht sehr viel umständlicher, ist sie der von Kay vorzuziehen.

Durch J. Barnes[2] wurde diese Methode an einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure geprüft, und gefunden, dass für Mischungen verdünnter Lösungen die beobachteten und berechneten Leitfähigkeitswerthe sehr nahe dieselben sind, bei Anwendung konzentrirter Lösungen entweder von HCl oder von H_2SO_4 ist die Uebereinstimmung nicht so gut, und die berechneten Werthe sind grösser als die beobachteten. Da aber die Dissociation der Schwefelsäure für die Berechnung in drei Moleküle vorausgesetzt ist, ist anzunehmen und lässt sich durch die Versuche von Mac Gregor u. A. nachweisen, dass bei konzentrirten Lösungen die Schwefelsäure nur einbasisch dissociirt ist, was auch eintritt, wenn die Dissociation der verdünnten Schwefelsäure durch Zusatz von viel H-Ionen in Form von Salzsäure stark zurückgedrängt wird.

Nach Mac Gregor berechnet sich irgend eine physikalische Eigenschaft P eines Elektrolyten aus der Formel

$$P = P_w + k(1 - a)n + lan,$$

worin P_w dieselbe Eigenschaft für Wasser, a der Dissociationsgrad des Elektrolyten, n seine Aequivalentkonzentration und k und l Konstanten sind. Für eine Mischung von mehreren Elektrolyten lautet die analoge Gleichung

$$P = P_w + \frac{1}{p}\left\{[k_1(1 - a)n_1 + l_1 a_1 n_1]\frac{v_1}{v_1 + v_2} + [k_2(1 - a_2)n_2 + l_2 a_2 n_2]\frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdots\right\}$$

1) Proceed. Roy. Soc. Edinb. **22.** 502 (1898/99).

2) Transact. of the Nov. Scotian Inst. of Sc. **10.** 129—138.

worin P, P_w, k, l, a, n dieselbe Bedeutung haben wie oben (die Indices beziehen sich auf die verschiedenen in der Lösung vorhandenen Elektrolyte); v sind die Volumina der Lösungen vor der Mischung und p ist das Verhältniss des Volums der gemischten Lösung zu der Summe der Volumina vor der Mischung, trägt also der Kontraktion Rechnung, und ist in den meisten Fällen gleich 1 zu setzen.

J. Barnes hat die Beziehung zwischen Viskosität gemischter Lösungen und ihrem Dissociationszustand mit dieser Gleichung geprüft.[1] Da die hierzu benutzten Viskositätsmessungen von Reyher und Wagner bei 25° ausgeführt sind, mussten die Dissociationsgrade der untersuchten Lösungen ebenfalls für 25° bestimmt werden, was aus den Kohlrausch'schen Leitfähigkeitszahlen für 18°, neuen Leitfähigkeitsmessungen für 25° und Berechnung der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung bei 25° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten geschehen musste. Als Werthe für k und l fanden sich für

	k	l
NaCl . . .	+ 0,11213	+ 0,89765
KCl	+ 0,30645	— 0,12289
$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$ . . .	+ 0,20327	+ 0,061009
$\frac{1}{2}$ K_2SO_4 . .	+ 0,21347	+ 0,0088236
$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4 . .	+ 0,30418	+ 0,13348
$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$ . .	+ 0,46500	— 0,058144.

Für die einfachen Lösungen bis auf $CuSO_4$ sind die Uebereinstimmungen zwischen dem berechneten und beobachteten Werthe in Anbetracht der vielen Umrechnungen und der Unsicherheit der Reyher-Wagner'schen Werthe sehr befriedigend. Da die Werthe der Viskosität für die Theorie der elektrolytischen Stromleitung von Wichtigkeit sind, seien sie hier wiedergegeben. NaCl ist von Reyher, die anderen Salze sind von Wagner bestimmt.

Konzentration		1,0	0,5	0,25	0,125
NaCl	beob.	1,0973	1,0471	1,0239	1,0126
	ber.	1,0971	1,0479	1,0236	1,0117
KCl	beob.	0,9872	0,9874	0,9903	0,9928
	ber.	0,9874	0,9871	0,9896	0,9933
$BaCl_2$	beob.	1,1228	1,0572	1,0263	1,0128
	ber.	1,1228	1,0572	1,0265	1,0125
$\frac{1}{2}$ K_2SO_4	beob.	1,1051	1,0486	1,0206	1,0078
	ber.	1,1054	1,0476	1,0206	1,0092

1) Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 113—128.

Konzentration		1,0	0,5	0,25	0,125
$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	beob.	1,2291	1,1058	1,0522	1,0235
	ber.	1,2286	1,1078	1,0502	1,0239
$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$	beob.	1,3580	1,1603	1,0802	1,0384
	ber.	1,3556	1,1675	1,0767	1,0354.

Für die Berechnungen der Mischungen mussten zunächst die Dissociationsgrade in der Mischung berechnet werden, was nach der von Mac Gregor angegebenen graphischen Methode (S. 80) geschah. Hier war die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und beobachteten Viskosität nicht so glänzend, immerhin in Berücksichtigung der vielen Umrechnungen aber noch recht gut, da die Fehler selten bis zu 1 % sich verstiegen.

In einer andern Arbeit wurde von J. Barnes auf ganz analogem Wege die Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung wässeriger Lösungen, die Kaliumchlorid und Kaliumsulfat enthalten, geprüft.[1] Hier wurde der Werth von p in der Gleichung S. 84 bestimmt und das Verhältniss der spezifischen Gewichte von Mischung und Mittelwerth der ungemischten Lösungen exakt gleich 1 gefunden. Die Berechnung der Leitfähigkeit ist mehrfach in diesem Jahrbuch besprochen worden,[2] und ergab auch in diesem Falle vorzügliche Uebereinstimmung mit den beobachteten Leitfähigkeiten der Mischungen. Kennt man die spezifischen Gewichte der einfachen Salzlösungen, so kann man sie nach der ersten Formel S. 84 berechnen, die der Mischungen nach der zweiten Formel. Ebenso ist es mit den Oberflächenspannungen, und der Vergleich mit den von Rotter bestimmten Werthen zeigt eine recht befriedigende Uebereinstimmung.

Einige chemische Anwendungen der Theorie der Lösungen. — P. Rohland[3] will streng zwischen molekularen und Ionenreaktionen unterschieden haben. Wo nur Ionen reagiren, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unmessbar, sie wird geringer, wenn Ionen mit Molekeln, noch kleiner, wenn Molekeln mit Molekeln reagiren, und können schliesslich unendlich klein werden. So muss der Zerfall des Ammoniumnitrits



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

als eine Molekularreaktion aufgefasst werden, da Zusatz von $\overset{+}{NH_4}$-

1) Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 49—66. Uebersetzt: Elektroch. Zeitschr. **7**. 75—83.

2) Jahrb. **4**. 33, **5**. 80.

3) Chem. Zeitg. **24**. 1014—1016.

oder $\bar{NO_2}$-Ionen die Dissociation zurückdrängt und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Bleiben bei einer Reaktion durch Konzentrationserhöhung der reagirenden Moleküle schliesslich auch die Molekülreaktionen aus (z. B. Bildung des Kohlenoxysulfids aus konzentrirten Lösungen von sulfocyansaurem Kalium und Schwefelsäure; die Reaktionsgeschwindigkeit hat bei einer gewissen Konzentration ein Maximum), so ist auf Bildung komplexer, reaktionsunfähiger Verbindungen zu schliessen. Solche Reaktionsunfähigkeit beobachtet man vorzugsweise in Lösungsmitteln, die nicht nur keine Dissociationskraft haben, sondern die gelösten Substanzen gern zur Association zwingen, wie einige Alkohole, Benzol u. s. w. In Wasser liefern die Saccharate ein Beispiel der Reaktionsträgheit, welche leicht mit den Metallionen komplexe Moleküle bilden und so die Ausfällung der Hydroxyde verhindern. Verf. hält die Dissociationstheorie, besonders die Kenntniss der verschieden grossen Energie der Lösungsmedien, Moleküle zu Komplexen zu vereinigen oder in Ionen zu zerspalten, mit Recht für sehr geeignet, Klarheit über den Verlauf chemischer Reaktionen zu schaffen. Er bespricht noch eine grosse Anzahl Beispiele, wegen derer aber auf das Original verwiesen werden muss.

Schönbein, Traube u. A. zeigten, dass bei den durch freien Sauerstoff bewirkten Oxydationsvorgängen Wasserstoffsuperoxyd oder ein ähnlicher Stoff von höherem Oxydationspotential, als ihn der freie Sauerstoff besitzt, als Nebenprodukt auftritt. Diese Erscheinung wird von W. Ostwald in einer Arbeit: Ueber Oxydationen mittels freien Sauerstoffes[1] vom energetischen Standpunkte behandelt. Zunächst muss die zur Bildung eines solchen Produktes nöthige Energiemenge durch gleichzeitige Entstehung eines Produktes mit niedrigerem Potential geliefert werden. Ferner kann die Uebertragung chemischer Energiemengen nicht, wie die der elektrischen oder thermischen Energie, durch einfache Berührung geschehen, sondern es muss ein Zwischenprodukt auftreten. Man kann unterscheiden zwischen „gekoppelten" Reaktionen und solchen, die unabhängig neben einander herlaufen. In letzterem Falle sind auch die Reaktionsgeschwindigkeiten von einander unabhängig, d. h. die umgesetzten Mengen brauchen nicht in einem einfachen stöchiometrischen Verhältniss zu einander zu stehen. Bei den gekoppelten Reaktionen dagegen, z. B. der Bildung von Ozon bei der Oxydation des Phosphors, die dadurch definirt sind, dass sie sich in allen Fällen durch stöchiometrische Gleichungen mit bestimmten ganzzahligen Koeffizienten

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 34. 248—252.

darstellen lassen, muss eine Verbindung als Zwischenprodukt auftreten, aus der die Endprodukte entstehen; z. B. entsteht bei der Oxydation des Phosphors eine sauerstoffreiche Phosphorverbindung, die dann in das niedere Phosphoroxyd und Ozon zerfällt. Das Vorhandensein des Zwischenproduktes wird man auch dann annehmen müssen, wenn es (wegen seiner Unbeständigkeit) nicht nachzuweisen ist.

K. Koelichen hat die kondensirende Wirkung der Basen auf Aceton in ihrer Abhängigkeit von der OH-Ionenkonzentration untersucht (Die chemische Dynamik der Acetonkondensation[1]). Der Verlauf der Kondensation ist wegen der starken Aenderungen des spezifischen Gewichtes bequem verfolgbar. Zunächst zeigte sich, dass die Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol ebenso wie die umgekehrte Reaktion — auf beide wirken die OH-Ionen beschleunigend — zu einem von der Menge der OH-Ionen unabhängigen Gleichgewicht gelangt. Es zeigte sich ferner, dass bei starken Basen die Umsetzungsgeschwindigkeit eine Funktion der OH-Ionenkonzentration ist. Bei den schwachen Basen, von denen Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin untersucht wurden, zeigte sich gleiche Reihenfolge in der katalysirenden Wirkung und den Affinitätskonstanten, doch deutet der Vergleich mit den stärkeren Basen darauf hin, dass durch die Anwesenheit des Acetons und Diacetonalkohols die OH-Ionenkonzentration der schwachen Basen zurückgedrängt wird, d. h. sie wirken schwächer als ihren Affinitätskonstanten entspricht. Leitfähigkeitsmessungen zeigen dasselbe, die schwachen Basen leiten in der Mischung schlechter als in reinem Wasser; jedoch ist auch aus diesen Messungen zu schliessen, dass die OH-Ionenkonzentration maassgebend für die Geschwindigkeit der Kondensation und der umgekehrten Reaktion ist. — Umgekehrt kann die Reaktionsgeschwindigkeit als ein Maass der OH-Ionenkonzentration dienen, z. B. zur Messung der Hydrolyse von Salzen aus schwachen Säuren und starken Basen. Benutzt wurde die Methode zur Bestimmung der Hydrolyse des Natriumcarbonats nach der Gleichung



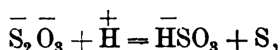
$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3,$$

doch waren weder die Konstanten dieser Reaktion sehr konstant, noch auch stimmten die gefundenen Werthe mit den von Shields aus Verseifungsmessungen gefundenen überein. Da aber die Neutralsalze ebenfalls einen, und zwar rein individuellen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, so ist diese Methode für die

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 129—177.

Messung so geringer OH-Ionenkonzentrationen wohl nicht mehr einwandsfrei.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit eine Säure, so bleibt die Lösung anfangs klar, um nach gewisser Zeit plötzlich durch Schwefelabscheidung sich zu trüben. Landolt hatte diese Erscheinung auf eine intermediäre Bildung der nur kurze Zeit existenzfähigen unterschwefligen Säure aufgefasst und hatte bei seinen Untersuchungen keinen Einfluss der Natur der Säure feststellen können. Nach der Dissociationstheorie ist aber anzunehmen, dass die Wasserstoffionen das Wirkende sind nach der Formel



$$\bar{S}_2\bar{O}_3 + \overset{+}{H} = \overset{-}{H}SO_3 + S,$$

und dann muss der Dissociationszustand der Säuren von Einfluss sein. Man kann die Verzögerung der Schwefelabscheidung als Uebersättigung an gelöstem Schwefel auffassen, die um so eher ausgelöst wird, je schneller die Grenze der Uebersättigung, die „metastabile Grenze", erreicht wird, und das wird um so früher geschehen, je schneller Schwefel abgespalten wird. H. von Oettingen[1] untersuchte in einer Arbeit: Ueber die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren die Abhängigkeit der Zeit, die zwischen dem Mischen und der Trübung liegt, von der Wasserstoff-Ionenkonzentration, und konnte feststellen, dass sie in gesetzmässiger, und zwar logarithmischer Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der hinzugefügten Säure steht, dass also isohydrische Lösungen gleiche Trübungszeiten geben, und dass nicht nur die Trübungszeit, sondern auch der ganze Verlauf der Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung eine Funktion der Wasserstoff-Ionenkonzentration ist.

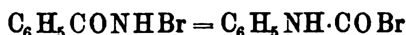
Nach Vaubel[2] tritt bei Einwirkung sehr konzentrirter Schwefelsäure (über 81,4 % = H_2SO_4, H_2O) auf Natriumhyposulfit Schwefelwasserstoff auf; er hält den Vorgang für eine Molekularreaktion.

Die Angriffsgeschwindigkeit der Säuren auf Carbonate und Metalle in methylalkoholischen Lösungen ist, wie M. Geiger[3] experimentell bestätigt, abhängig von der Dissociation der Säuren. Aequimolekulare Lösungen von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure wirken auf Marmor gleich schnell, mit wachsender Konzentration wird die Angriffsgeschwindigkeit relativ kleiner. Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Chloressigsäure, die in Methylalkohol sehr wenig dissociirt sind, wirken auf Marmor, Natrium-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. 1—39.
2) Journ. prakt. Chem. (2) **62**. 144.
3) Gaz. chim. **30**. I. 225—233; Beiblätter z. Wied. Ann. **24**. 1053.

carbonat und Malachit nicht ein. Zink wird durch Salzsäure in Methylalkohol zwanzigmal so schnell gelöst als Marmor, noch schneller Magnesium. Bei der Metalllösung treten Komplikationen auf, die der weiteren Forschung bedürfen.

Nach W. van Dam und J. H. Aberson ist die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung der Bromamide unter dem Einfluss eines Alkalis,[1] die nach der Formel



$$C_6H_5CONHBr = C_6H_5NH \cdot COBr$$

erfolgt, mit der Leitfähigkeit der Basen in Beziehung zu bringen, indem die Basen von grösserer Leitfähigkeit auch am stärksten wirken.

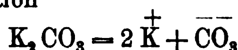
W. Vaubel[2] hat eine Reaktion aufgefunden, bei der die Wirkung der Schwefelsäure nicht eine Funktion der Ionenkonzentration ist, woraus er schliesst, dass man die Existenz gewisser Hydrate annehmen müsse. So wird die braune Mischung von Rosindulin und Schwefelsäure plötzlich grün, wenn man mit Wasser verdünnt und zu einem Hydrat $18H_2SO_4$, $5H_2O$ gelangt (= 95,2 %). (Auf ähnliche Weise könnte man schliesslich jede Schwefelsäurelösung als Hydrat auffassen, wenn man nur die Koeffizienten der Komponenten gross genug wählt.) Auch für die Rothfärbung der blauen Mischung von Schwefelsäure und Safranin konnte Verf. keine Abhängigkeit von der Leitfähigkeit bemerken.

Touren[3] prüfte das Nernst'sche Gesetz von der Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit gemeinsamem Ion an konzentrirten Lösungen. KBr und KCl beeinflussen die Löslichkeit des KNO_3 in gleichem Maasse, so dass auf gleichen Dissociationsgrad von KCl und KBr auch in sehr konzentrirten Lösungen geschlossen werden muss. In einer späteren Arbeit gleichen Titels[4] wird die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat, sowie von Kaliumnitrat und Kaliumbicarbonat untersucht. Das Carbonat hat auf die Ionenlöslichkeit des Nitrats in mittleren Konzentrationen denselben Einfluss wie das Chlorid. Bei höheren Konzentrationen scheint dagegen die Dissociation



$$K_2CO_3 = K\overset{-}{CO_3} + \overset{+}{K}$$

auf Kosten der Dissociation



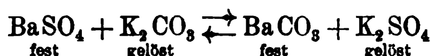
$$K_2CO_3 = 2\overset{+}{K} + \overset{--}{CO_3}$$

zu wachsen. Das Bicarbonat wirkt erheblich weniger erniedrigend

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 318—338.
2) Journ. prakt. Chem. (2) **62**. 141—144.
3) Comptes rendus **130**. 908—911.
4) Ib. **131**. 259—261.

auf die Löslichkeit des Nitrats. Die Beobachtung, dass das Nitrat in kohlensäurehaltigem Wasser leichter löslich ist als in reinem, dürfte auf Bildung eines komplexen Salzes hindeuten.

Eine Arbeit über die Theorie der fraktionirten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie von A. Findlay[1] enthält zunächst eine eingehende Schilderung der bisherigen Experimentaluntersuchungen über die fraktionirte Fällung; darauf wird die Theorie derselben auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie abgeleitet. Die Gleichung von Guldberg und Waage berücksichtigte nicht die Dissociation, und die Uebereinstimmung ihrer Versuche über das Gleichgewicht



$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{K_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gelöst}}{K_2SO_4}$$

mit der Formel

$$\frac{\text{Konzentration des } K_2CO_3}{\text{Konzentration des } K_2SO_4} = \text{konst.}$$

ist der Gleichheit der Dissociation der beiden Salze zuzuschreiben. In Wirklichkeit ist für die aktive Masse der Salze ihre Ionenkonzentration einzusetzen, und man erhält, da hier wie dort die aktive Masse der im festen Zustande anwesenden Salze als konstant anzusehen ist, die Gleichung

$$\frac{\text{Ionenkonzentration des } K_2CO_3}{\text{Ionenkonzentration des } K_2SO_4} = \text{konst.}$$

Fügt man nun zu einer Mischung von K_2CO_3 und K_2SO_4 ein lösliches Bleisalz, so fällt nicht, wie man früher annahm, das schwerlöslichere Bleisalz unter allen Umständen zuerst aus, sondern es wird zunächst dasjenige Bleisalz ausfallen, dessen Anion obiger Gleichung gegenüber im Ueberschuss vorhanden ist, bis das Verhältniss der Ionenkonzentrationen den durch die Gleichung definirten Werth hat. Dann wird bei weiterem Zusatz ein Gemisch der beiden festen Salze ausfallen, in dem die beiden negativen Radikale in demselben Verhältniss stehen, wie in der Lösung. Eine Trennung der Salze auf diesem Wege ist also nur dann möglich, wenn die Gleichgewichtskonstante so gross (oder so klein) ist, dass die Ionen des einen Salzes in der Lösung nicht mehr chemisch nachweisbar sind. Ueber den experimentellen Befund des Verf. siehe Kapitel Elektrische Energie.

M. Schümann[2] verfolgte die Geschwindigkeit der Diazotirung durch Leitfähigkeitsmessungen, und konnte den durch andere Methoden

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 409—436.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 527—533.

gefundenen Satz bestätigen, dass sich alle aromatischen Amine gleich schnell diazotiren. Verf. mischte 0,0002 n-Natriumnitrit mit 0,0002 n-Salzsäure + salzsaures Anilin, bestimmte die Leitfähigkeitsänderung bei 20° und fand, dass sich nur p-Anisidin und p-Toluidin glatt diazotiren, während andere untersuchte Amine bald eine Phenolspaltung oder Diazoamidobildung erlitten.

Bekanntlich werden Suspensionen durch Hinzufügung von Elektrolyten koagulirt, und zwar wirken trivalente Elektrolyte stärker als divalente, und diese stärker als monovalente. Nach W. C. D. Whetham[1] verhalten sich die koagulirenden Wirkungen dieser drei Salzgattungen etwa wie 1 : 35 : 1023. Verf. nimmt an, dass die Anzahl der Ionenladungen, die mit den suspendirten Theilchen in gleicher Zeit in Berührung kommen, für das Koaguliren derselben maassgebend sind. Davon ausgehend, dass 2 Triaden, 3 Diaden oder 6 Monaden die gleiche Ladung haben, gelangt Verf. durch kinetische Betrachtungen zu der Gleichung

$$p_1 : p_2 : p_3 = 1 : x : x^2,$$

worin p_1, p_2 und p_3 die koagulirende Wirkung äquivalenter Lösungen von ein-, zwei- resp. dreiwerthigen Ionen bedeuten und x eine von der Natur des suspendirten Stoffes abhängige Zahl ist.

W. Spring[2] fand, dass getrübte Medien durch den elektrischen Strom geflockt werden, und zwar beginnt die Fällung an der Kathode. Die Wirkung des Stromes hängt auch zugleich von der Natur des Mediums ab. Er hält die Geschwindigkeit der Ionen für die Hauptursache der Flockung.

Das Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Sulfaten in wässeriger Lösung wird dargestellt durch die Gleichung



$$H_2SO_4 + M_2SO_4 \rightleftarrows 2\,MHSO_4.$$

Nach S. A. Kay[3] ist das Massenwirkungsgesetz in einfacher Form hier nicht anzuwenden, da das Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte nicht gilt. Der Verf. stellt eine empirische Gleichung auf:

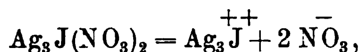
$$c_1^m(1-\alpha_1)^m \cdot c_2^n(1-\alpha_2)^n = k c_3(1-\alpha_3),$$

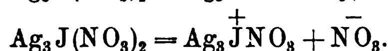
worin c_1, c_2 und c_3 die Konzentration von Schwefelsäure, Neutralsalz und saurem Salz bedeuten, α_1, α_2, α_3 die Dissociationsgrade derselben und k eine Konstante. Die Konzentration der freien Säure wurde durch Esterbildung bestimmt, α_1, α_2, α_3 aus den Kohlrausch'schen Tabellen entnommen und aus den Resultaten für mehrere Konzen-

1) Philos. Mag. **48**. 474—477 (1899).
2) Bull. de Roy. Belg. **1900**. 485—521.
3) Proceed. Roy. Soc. Edinb. **22**. 484—522 (1898/99).

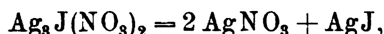
trationen die Werthe von *m*, *n* und *k* ermittelt. Berechnet man mit dem Mittelwerth der so gewonnenen Werthe das Gleichgewicht, so ergiebt sich eine vorzügliche Uebereinstimmung mit dem Experiment.

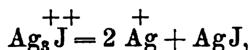
Ueber einige komplexe Silbersalze mit komplexem Kation berichtet K. Hellwig.[1] Nach der Affinitätstheorie von Abegg und Bodländer[2] ist anzunehmen, dass das Silberion des Silbernitrats, das, selber sehr schwach elektroaffin, von dem NO_3-Ion zur Aufnahme von Ladung gezwungen wird, andere schwach dissociirte Salze, z. B. Silberhalogene, zur Bildung eines komplexen Kations leicht addirt. Verf. fand denn auch zunächst, dass sich Jodsilber reichlich in konzentrirter Silbernitratlösung löst, unter Bildung eines Doppelsalzes $Ag_3J(NO_3)_2$, welches jedoch bei Verdünnung unter Ausfallen von AgJ sich wieder zersetzt. In mässig konzentrirter Silbernitratlösung bildet sich Ag_2JNO_3. Dass das erstere Salz in der Lösung existirt, wurde durch Siedepunktsmessungen erwiesen. Auch zeigte sich, dass die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu einer Formel führt, die durch den Versuch bestätigt wird. Bei der Elektrolyse reichert sich der Kathodenraum mit Jodsilber an, wodurch bewiesen ist, dass dasselbe im komplexen Kation mit zur Kathode wandert. Das Salz kann nach folgenden beiden Formeln dissociiren:

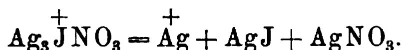

$$Ag_3J(NO_3)_2 = Ag_3\overset{++}{J} + 2\,\overset{-}{NO_3},$$


$$Ag_3J(NO_3)_2 = Ag_3\overset{+}{J}NO_3 + \overset{-}{NO_3}.$$

Die Ionen und das undissociirte Molekül können dann weiter zerfallen:


$$Ag_3J(NO_3)_2 = 2\,AgNO_3 + AgJ,$$


$$Ag_3\overset{++}{J} = 2\,\overset{+}{Ag} + AgJ,$$


$$Ag_3\overset{+}{J}NO_3 = \overset{+}{Ag} + AgJ + AgNO_3.$$

Es sind dies die Gleichungen, für die das Massenwirkungsgesetz angewandt wurde und die gewonnenen Formeln experimentell durch Schüttelversuche zur Löslichkeitsbestimmung verifizirt wurden. In gleicher Weise wurden die Doppelsalze Ag_2BrNO_3, $Ag_3CN(NO_3)_2$, K_2AgJ_3, $KAgJ_2$, $KAg(CNS)_2$ und $Ag_3CNS(NO_3)_2$ dargestellt und untersucht. Die Kaliumsilberhalogenide dissociiren derart, dass sich ein komplexes Anion bildet, welches das Silber enthält.

Physiologie und Theorie der Lösungen. — Die Anwendung der Elektrochemie und der mit ihr so eng verknüpften Theorie der

1) Diss. Basel 1900, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 157—189.

2) Jahrbuch **6**. 7.

Lösungen auf physiologische Erscheinungen hat, so jung sie ist, doch schon sehr befruchtend auf die physiologische Forschung gewirkt, indem sie Aufschlüsse über Fragen gab, denen man bisher völlig rathlos gegenüberstand. So konnten wir z. B. im vorigen Jahre[1] über einen interessanten Versuch berichten, über die eigenthümliche Wirkungsweise der Wechselströme auf den menschlichen Körper durch elektrochemische Betrachtungen Aufschluss zu erhalten, ferner über den Nachweis, dass die Giftigkeit von chemischen Stoffen in vielen Fällen mit ihrer elektrolytischen Dissociation Hand in Hand geht. Was bisher auf diesem Gebiete geschehen ist, und wo durch diese neuen Methoden noch Aufschlüsse zu erwarten sind, ist in mehreren mehr oder weniger brauchbaren zusammenfassenden Artikeln behandelt worden. Zu den besten Schriften dieser Art gehört diejenige Ueber Bedeutung der Theorie der Lösungen für Physiologie und Medizin von R. Höber.[2] Ferner können wir über einige neue Arbeiten dieses Gebietes berichten.

Nach L. Maillard[3] (Ueber den Einfluss der Ionisation auf die Giftigkeit der Metallsalze) wirkt Kupfersulfat hauptsächlich durch die Kupferionen. Penicillium glaucum wird nämlich durch Kupfersulfat dann nicht abgetödtet, wenn durch Zusatz von Ammoniumsulfat die Konzentration der Kupferionen stark zurückgedrängt wird. In einer späteren Arbeit (Ueber die Wirkung der Ionen bei biologischen Erscheinungen; Untersuchungen über die Giftigkeit des Kupfersulfats gegen Penicillium glaucum) wiederholt L. Maillard[4] die Betrachtungen voriger Arbeit und giebt eine geschichtliche Uebersicht über die Erkenntniss der Ionenwirkungen in der Physiologie. Verf. fasst das bisher Bekannte in folgenden Sätzen zusammen. In erster Linie kommt für die Giftwirkung eines Salzes sein Dissociationsgrad in Betracht, in zweiter Linie der Unterschied des osmotischen Druckes in der Giftlösung und dem zu vergiftenden Organismus. Auf alle Erscheinungen der physiologischen Chemie, ob Giftwirkung oder nicht, lassen sich diese Sätze anwenden; der Nachweis gelingt am besten an einem homogenen Organismus.

R. H. True hat die Giftwirkung einer Serie von Säuren und ihrer Natriumsalze auf Lupinus albus untersucht.[5] In

1) Jahrbuch **6**. 26.
2) Biol. Centralbl. **19**. 271—285 (1899).
3) Bull. Soc. Chim. Par. (3) **21**. 26—29 (1899).
4) Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. **1899**. 651—684.
5) Journ. of Science **9**. 183—192.

früheren Arbeiten[1] haben Kahlenberg und True die höchsten Konzentrationen verschiedener Säuren festzustellen gesucht, in denen Keime von Lupinus albus nach 24 Stunden noch lebensfähig blieben, und den Schluss gezogen, dass die Giftigkeit der Säuren hauptsächlich der H-Ionenkonzentration zuzuschreiben ist. Ob das Anion ebenfalls Giftwirkungen aufweist, kann durch die analoge Untersuchung der Na-Salze festgestellt werden, worüber in vorliegender Arbeit berichtet wird. Aus der tabellarischen Zusammenstellung sieht man, dass der Theil des Gifteffektes, der auf das Anion entfällt, fast überall verschwindend ist. Allgemein lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Bei den untersuchten anorganischen Säuren liegt die Grenzkonzentration in Konzentrationsgebieten vollständiger Dissociation, z. B. bei HCl, HBr, HNO_3. Die Anionen sind vermuthlich giftig, aber im Vergleich zum H-Ion nur sehr schwach. In diesen Säuren tritt also fast nur der H-Ioneneffekt zu Tage. Na-Ionen sind nur schwach giftig. Bei organischen Säuren der Fett- und aromatischen Reihe, theilt sich der Gifteffekt ebenfalls in drei Faktoren, den Effekt der H-Ionen, der Anionen und des undissociirten Theils. Bei stark dissociirten Säuren überwiegt die Wirkung der H-Ionen alle übrigen, bei schwachen Säuren spielt oft der undissociirte Theil eine grosse Rolle. Im Allgemeinen ist letzterer stark giftig. So ist bei Zimmtsäure 77 % des ganzen Gifteffektes dem undissociirten Theil zuzuschreiben. Die Giftwirkung der Anionen ist meist schwach, bei Essig- und Hippursäure fast Null. Die Anionen der Benzoë- und besonders Zimmtsäure sind recht giftig, immerhin aber nicht mit der Giftigkeit der H-Ionen und der Säuremoleküle zu vergleichen. Die Säuren sind 200—300 mal so giftig wie die entsprechenden Na-Salze, Karboxylsauerstoff ist oft giftiger als Hydroxylsauerstoff; das Natriumphenolat ist ebenso giftig wie die undissociirte Karbolsäure.

L. Kahlenberg und R. M. Austin[2] suchten die in der Arbeit von True (die übrigens mit Kahlenberg gemeinsam ausgeführt ist) gewonnenen Resultate auf saure Salze zu übertragen. Sie stellten in Salzsäure die Abhängigkeit des Gifteffektes von der Konzentration der H-Ionen genau fest, und suchten durch Beobachtung des Gifteffektes von den sauren Natriumsalzen der Oxal-, Wein-, Aepfel-, Bernstein- und Citronensäure die H-Ionenkonzentrationen dieser Salze zu ermitteln, die dann mit den aus der Zuckerinversion gewonnenen Werthen verglichen wurden. Es stellte sich aber heraus, dass die sauren

---

1) Journ. Am. Med. Assoc. vom 18. Juli 1896; Botan. Gaz. 22. 81 (1896).
2) Journ. of physic. Chem. 4. 553—569.

Salze viel giftiger sind, als ihren H-Ionenkonzentrationen entspricht, wenn auch die Reihenfolge der Giftigkeit sich mit der der H-Ionenkonzentration deckt. Die Dissociationstheorie ist also nicht allein genügend, um die Giftigkeit zu erklären, ein Resultat, das Kahlenberg auch bei der Untersuchung des Geschmacks der Säuren gefunden hat.

Die Wirkung der Lösungen auf die Geschmacksempfindung ist nach L. Kahlenberg[1] und anderen Forschern ebenfalls im Allgemeinen auf die Wirksamkeit der Ionen zurückzuführen, da bei völlig dissociirten Salzen die Geschmacksempfindung die der Ionen ist. Man kann z. B. die H-Ionenkonzentration der Säuren durch ihren Geschmack annähernd feststellen, wobei $^1/_{800}$-Lösungen noch entdeckt werden können. Essigsäure macht eine Ausnahme, da sie viel stärker auf die Geschmacksnerven wirkt, als ihrer Dissociation entspricht. Der unangenehme alkalische Geschmack der Hydroxylionen ist noch bei $^1/_{400}$-Lösungen zu erkennen. Chlorionen schmecken salzig (wie Kochsalz) und sind noch bei $^1/_{50}$-Lösungen zu erkennen, Bromionen schmecken ähnlich, auch ClO_3- und BrO_3-Ionen, diese jedoch weniger scharf. Jodionen, die noch in $^1/_6$-Lösungen zu erkennen sind, haben einen eigenen Geschmack. NO_3-Ionen schmecken salzig, SO_4- und CH_3COO-Ionen sehr wenig, letztere etwas süss. Na-Ionen schmecken schwach, sie rufen eine glatte, sonst schwer zu beschreibende Wirkung auf der Zunge hervor, ähnlich Li-Ionen, doch schwächer. K-Ionen schmecken stärker und sehr hässlich und bitter. Mg-Ionen sind bitter, erkennbar in $^1/_6$-Lösungen, Ca-Ionen sind auch bitter, aber anders als Mg, ebenso NH_4. Ag-Ionen schmecken „metallisch" und sind noch in $^1/_{5000}$-Lösungen zu erkennen, Hg-Ionen in $^1/_{2000}$-Lösungen. Die Stärke des salzigen Geschmacks der Halogene nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Im Geschmack der Kationen spielt ebenfalls das Atomgewicht und das periodische System eine Rolle. Die Durchlässigkeit der Zellwände für die Stoffe ist maassgebend, wie der Geschmack der Amidosäuren, Alkohole, Aldehyde und der bittere Geschmack der Alkaloide zeigt. Da im allgemeinen Geschmackswirkung an Diffusionsfähigkeit und an die Fähigkeit, auf die Substanz der Nervenenden zu wirken, gebunden ist, so sind Colloide geschmacklos.

Th. W. Richards hat ebenfalls festgestellt, dass die Dissociationskonstante und die Geschmacksempfindung der Säuren parallel gehen, doch schmecken schwache Säuren verhältnissmässig zu stark. Der

---

1) Bull. Univ. of Wisconsin **1**. 11—31 (1898).

Geschmack der Säuren wird mit der Dissociation durch Hinzufügung von Salzen mit gleichen Anionen zurückgedrängt, bei Essigsäure jedoch weniger als man erwarten sollte. Hier scheint auch das undissociirte Molekül zu schmecken. Titrationen mittels der Zunge gelangen bei $^1/_{10}$-Normallösungen bis auf 1 % Genauigkeit.

Wie in Bezug auf die Giftigkeit, bilden auch für den Geschmack die sauren Salze nach L. Kahlenberg[1] eine Ausnahme, da sie sehr viel saurer schmecken, als ihrer Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Man muss daher annehmen, dass die einwerthigen Anionen ebenfalls sauer schmecken. Dies verträgt sich aber wiederum nicht mit der Dissociationstheorie, da dann auch die Salze sauren Geschmack haben müssten, weshalb Th. W. Richards[2] annimmt, dass durch das Schmecken die H-Ionen weggefangen und gemäss dem Massenwirkungsgesetz nachgebildet und wiederum entfernt werden, so dass die Wirkung, die wie die meisten physiologischen Wirkungen nicht sofort mit dem Verschwinden des Reizes verschwindet, sondern nachhaltig ist, ebenso gefühlt wird, als wenn mehr H-Ionen vorhanden wären. Hiergegen wird mit Recht von L. Kahlenberg[3] der Einwand erhoben, dass diese kumulative Wirkung der fortwährend nachgebildeten H-Ionen dann auch bei mässig konzentrirter Salzsäure auftreten müsste; da dieselbe durch kumulative Wirkung ihre H-Ionenkonzentration nicht auf das Doppelte scheinbar steigert, was sich durch den saureren Geschmack merkbar machen würde, so ist es nicht denkbar, dass die sauren Salze ihre Wirkung auf die Zunge um das 40fache steigern. Wahrscheinlich ist die Geschwindigkeit, mit der die Säuren und sauren Salze ihr H durch andere Metalle ersetzen, d. h. ihre Acidität, maassgebend für den Geschmack, wie auch für die Giftwirkung auf Lupinus albus (s. o.). Kahlenberg zieht daraus den etwas weitgehenden Schluss, dass die Giftwirkung von der Theorie der elektrolytischen Dissociation unabhängig sei.

1) Journ. of physic. Chem. 4. 32—37.
2) Ib. 4. 207—211.
3) Ib. 4. 533—537.

Konstitution und Leitfähigkeit.

Theoretisches.

Verdünnungsgesetz. — J. J. van Laar[1] sucht die Nichtgültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes für starke dissociirte Elektrolyte dadurch zu erklären, dass die Leitfähigkeitsmessungen nicht die wahren Werthe der Dissociation ergeben. Verf. stellt zwei Hypothesen auf: 1. dass das elektrostatische Feld der Ionen einen Faktor giebt, der mit der Wärmekapacität in Beziehung steht, oder 2. dass die elektrolytische Reibung der Ionen eine Funktion der Ionen ist. Diese zweite Annahme wird so formulirt, dass sie zur van't Hoff'schen Verdünnungsformel führt. Das Ostwald'sche Gesetz hat dadurch, dass es mit den Gesetzen der Thermodynamik im Einklang steht, den Vorzug. Es tritt also die Frage auf, ob die nach der Formel $\alpha = \Lambda_v / \Lambda_\infty$ berechneten Werthe nicht zu klein sind. Vergleicht man die aus der Leitfähigkeit berechneten α-Werthe mit den von Novizki und Marseveen aus Löslichkeitsbeeinflussung gefundenen, so findet man letztere immer 8% zu hoch. Verf. schliesst daraus, dass bei Anwendung der richtigen α-Werthe das Ostwald'sche Gesetz bestätigt wird. Leider steht dem Ref. die Originalarbeit nicht zur Verfügung.

Dass die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissociationsgrade nicht den wirklichen entsprechen, nimmt auch H. Jahn an und benutzte[2] statt ihrer Werthe, die aus Ueberführungsmessungen gewonnen waren. Jahn verfolgt den Gedanken weiter in zwei Arbeiten: Ueber den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte.[3] Er geht von der Anschauung aus, dass in der Wirkung der elektrostatisch geladenen Ionen auf einander der Grund für die Abweichung der stark dissociirten Elektrolyte von dem Ostwald'schen Gesetz zu suchen ist, an dessen „Allgemeingültigkeit wenige Elektrochemiker ernstlich gezweifelt haben dürften." Er stellt die Frage: Wird der Dissociationszustand durch diese Wirkung geändert, oder die Ionenbeweglichkeit? Zur Beantwortung dieser Frage leitet Verf. zunächst, von der Arrhenius'schen Dissociationstheorie ausgehend, das Kohlrausch'sche Gesetz ab. Da die auf jedes Ion wirkende treibende Kraft

1) Arch. Teyler (2) **7**. 1—37; Beiblätter **24**. 745.

2) Jahrb. **5**. 86.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 545—576 und **35**. 1—10; z. Th. ist das Referat von O. Sackur, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 471 benutzt.

$$F = \nu \cdot \varepsilon \frac{d\varphi}{dx} \text{ und } \frac{d\varphi}{dx} = \frac{J}{q\lambda}$$

ist, so ist die durch den Querschnitt q in der Zeiteinheit wandernde Menge des Kations resp. Anions N_K resp. N_A:

$$N_K = u \cdot C_K \cdot \nu \varepsilon q \cdot \frac{d\varphi}{dx} = u\, C_K \nu \varepsilon \frac{J}{\lambda},$$

$$N_A = -v\, C_A \nu' \varepsilon q \frac{d\varphi}{dx} = -v\, C_A \nu' \varepsilon \frac{J}{\lambda},$$

worin $\frac{d\varphi}{dx}$ das Potentialgefälle, J die Stromintensität, J/q also die Stromdichte, λ die Leitfähigkeit des Leiters, $\varepsilon = 96540$ Coulombs ist. Konzentration, Werthigkeit und Beweglichkeit des Kations resp. Anions sind mit C_K, ν, u resp. C_A, ν', v bezeichnet. Ist $\nu \varepsilon u = U$ und $\nu' \varepsilon v = V$ die Geschwindigkeit, die das Kation resp. Anion unter dem Einfluss des Potentialgefälles 1 bekommt, so ist, da die Summe der durch den Querschnitt wandernden Ionen die Stromstärke darstellt und $\nu \varepsilon C_K = \nu' \varepsilon C_A$ ist,

$$\lambda = \nu \varepsilon C_K (U + V)$$

das Kohlrausch'sche Gesetz, oder wenn C_0 die Gesammtkonzentration des Elektrolyten bedeutet, so ist die molekulare Leitfähigkeit $\left(\alpha = \frac{C_K}{C_0}\right)$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{C_0} = \varepsilon \nu \alpha (U + V),$$

Nur wenn $U + V$ von der Konzentration unabhängig ist, kann man $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ setzen, doch ist dies keineswegs selbstverständlich. Durch Einführung der Hittorf'schen Ueberführungszahl des Anions $\mathfrak{n} = V/(U + V)$, einer Gleichung, die Verf. ebenfalls aus der Dissociationstheorie ableitet, erhält man unter Einführung der üblichen Einheiten (Volt, Ohm, Mol/Liter)

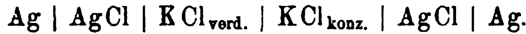
$$U C_K = 0{,}010358 \frac{(1 - \mathfrak{n})\lambda}{\nu}.$$

Durch Messung der Leitfähigkeit und der Ueberführungszahl (welch letztere bei verdünnten Lösungen als unabhängig von der Konzentration angesehen werden kann) der Lösung eines Salzes bei verschiedenen Ionenkonzentrationen $C_1, C_2 \ldots C_n$ gewinnt man die Werthe

$$\frac{U_1 C_1}{U_n C_n}, \frac{U_2 C_2}{U_n C_n} \cdots$$

Nur bei denjenigen Elektrolyten, für die das Ostwald'sche Gesetz $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$ konst. gilt, kann man die Ionenkonzentrationen $C_1, C_2 \ldots C_n$ aus der Geichung $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ berechnen, im allgemeinen lassen sich die Werthe von $\frac{C_1}{C_n}, \frac{C_2}{C_n} \ldots$ aus Potentialmessungen und der Nernst-

schen Formel gewinnen. Setzt man diese Werthe in die obigen Quotienten ein, so muss U_1/U_n, $U_2/U_n \ldots = 1$ werden, wenn die Beweglichkeiten von der Konzentration unabhängig sind. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage benutzte Jahn Konzentrationsketten von der Form



$$Ag \mid AgCl \mid KCl_{\text{verd.}} \mid KCl_{\text{konz.}} \mid AgCl \mid Ag.$$

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode mit grosser Sorgfalt bis auf 0,01 Millivolt genau gemessen. Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass je eine $^1/_{30}$, $^1/_{60}$, $^1/_{90}$, $^1/_{120}$, $^1/_{150}$, $^1/_{180}$ der Reihe nach gegen eine $^1/_{600}$ normale Lösung geschaltet wurde. Werden diese sieben Lösungen durch die Indices 1 bis 7 bezeichnet, so ergeben sich für die Verhältnisse der Beweglichkeiten

$$\frac{U_1}{U_7} = 1{,}111 \qquad \frac{U_3}{U_7} = 1{,}058 \qquad \frac{U_5}{U_7} = 1{,}029$$
$$\frac{U_2}{U_7} = 1{,}080 \qquad \frac{U_4}{U_7} = 1{,}036 \qquad \frac{U_6}{U_7} = 1{,}022.$$

Es zeigt sich also, dass die Beweglichkeit des Kaliumions keineswegs von der Konzentration unabhängig ist, sondern dass sie mit steigender Verdünnung kleiner wird. Ganz ähnliche Resultate ergaben die analogen Messungen für HCl und NaCl. Für HCl ist

$$\frac{U_1}{U_7} = 1{,}080 \qquad \frac{U_3}{U_7} = 1{,}031 \qquad \frac{U_5}{U_7} = 1{,}022$$
$$\frac{U_2}{U_7} = 1{,}050 \qquad \frac{U_4}{U_7} = 1{,}027 \qquad \frac{U_6}{U_7} = 1{,}016,$$

und für NaCl (die $^1/_{180}$ normale Lösung wurde nicht untersucht)

$$\frac{U_1}{U_7} = 1{,}084 \qquad \frac{U_3}{U_7} = 1{,}038 \qquad \frac{U_5}{U_7} = 1{,}020.$$
$$\frac{U_2}{U_7} = 1{,}050 \qquad \frac{U_4}{U_7} = 1{,}026$$

In allen diesen untersuchten Fällen wächst die Ionenbeweglichkeit[1] mit der Konzentration. Daraus ergiebt sich, dass die übliche Bestimmung des Dissociationsgrades aus den Leitfähigkeiten zu falschen Resultaten führt. Nimmt man an, dass die Elektrolyte in der $^1/_{600}$ normalen Lösung vollständig dissociirt sind, was wohl von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt ist, so kann man aus den

1) Es sei bemerkt, dass diese U-Werthe nicht mit den Werthen l_A und l_K in Kohlrausch-Holborn, S. 200, zu verwechseln sind, in welch letzteren die Dissociationsgrade enthalten sind.

Verhältnissen $\frac{C}{C_7}$ die Ionenkonzentrationen der anderen sechs Lösungen berechnen. Setzt man die auf diese Weise erhaltenen Werthe in die Ostwald'sche Gleichung ein, so ergiebt sich, dass der Ausdruck $k = \frac{C^2}{C_0 - C}$ annähernd konstant ist (C_0 = Gesammtkonzentration, C = Ionenkonzentration). Bedeuten k_1 die auf diese Weise, k_2 die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werthe der Dissociationskonstanten, so ist für

	KCl		HCl		NaCl	
C	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
$^1/_{30}$	0,144	0,296	0,253	0,562	0,161	0,261
$^1/_{60}$	0,111	0,204	0,209	0,363	0,140	0,183
$^1/_{90}$	0,104	0,164	0,212	0,223	0,127	0,147
$^1/_{120}$	0,118	0,140	0,190	0,232	0,130	0,127
$^1/_{150}$	0,117	0,125	0,186	0,203	—	—
$^1/_{180}$	0,123	0,113	0,205	0,180	0,132	0,114

Während die k_1-Werthe bis auf die $^1/_{30}$ n. Lösung in allen drei Fällen annähernd konstant sind, zeigen die k_2-Werthe einen deutlichen Gang, und zwar sind sie in den konzentrirten Lösungen bedeutend grösser. Das kommt daher, dass

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = a \frac{U}{U_\infty} > a$$

ist, da die Beweglichkeit mit wachsender Verdünnung kleiner wird. Es ist also als erwiesen zu betrachten, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz in verdünnten Lösungen auch für starke Elektrolyte wenigstens annähernde Gültigkeit besitzt.

In der zweiten Arbeit wendet sich Jahn gegen einige Bedenken, die ihm schriftlich mitgetheilt sind. Das erste betrifft die Anwendung der Nernst'schen Formel, da dieselbe aus van't Hoff's Gesetzen des osmotischen Druckes hergeleitet und die Uebertragung auf Ionenkonzentrationen nicht ohne weiteres thunlich sei. Jahn leitet deshalb die Nernst'sche Gleichung auf einem neuen rein thermodynamischen Wege ab, s. Kapitel Elektrische Energie. — Der zweite Einwand betrifft die Annahme einer völligen Dissociation der $^1/_{600}$-Lösung für die Rechnung, was nicht exakt richtig ist. Man kann diesen Fehler folgendermassen vermeiden. Unter der Annahme der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für verdünnte Lösungen, z. B. für die Ionenkonzentration C_1 und C_2 und die analytisch zu findenden Gesammtkonzentrationen c_1 und c_2 ist

$$\frac{C_1^2}{c_1 - C_1} = \frac{C_2^2}{c_2 - C_2},$$

woraus durch kurze Rechnung folgt:

$$C_2 = \frac{c_2\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 - c_1}{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 - \frac{C_1}{C_2}}.$$

Da C_1/C_2 durch Potentialmessungen gefunden werden kann, so kann man C_2 durch Vergleich mit Lösungen verschiedener Konzentration berechnen und muss dieselben Werthe für C_2 bekommen, wie gross man auch C_1 oder c_1 wählt. Für KCl, HCl und NaCl wurde die Rechnung durchgeführt und die Richtigkeit der Gleichung für Konzentrationen von $^1/_{90}$ abwärts erwiesen. Benutzt man die so erhaltenen Werthe der Ionenkonzentrationen, so erhält man für die absoluten Beweglichkeiten folgende Werthe, wenn man das korrigirte elektrochemische Aequivalent des Silbers = 0,01117 (s. S. 29) benutzt:

c	K	H	Na
$^1/_{90}$	$70{,}02 \cdot 10^{-5}$	$337{,}3 \cdot 10^{-5}$	$45{,}74 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{120}$	68,83 „	333,3 „	45,10 „
$^1/_{150}$	68,15 „	331,1 „	44,80 „
$^1/_{180}$	67,67 „	329,6 „	—
$^1/_{600}$	66,35 „	325,2 „	44,05 „

Also auch für diese ausserordentlich verdünnten Lösungen sind die Ionenbeweglichkeiten keineswegs konstant. Das Leitvermögen bietet also kein exaktes Maass für den Dissociationsgrad; der einzige Weg zur Bestimmung desselben muss vorläufig in der Nernst'schen Formel erblickt werden.

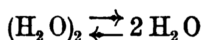
Dissociirende Kraft. — H. von Euler[1] hat den Einfluſs von Neutralsalzzusätzen auf die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure untersucht. Die Autokatalyse des Rohrzuckers in reinem Wasser beruht auf der sauren Natur des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, die ebenso wie Rohrzucker als schwache Säuren anzusehen sind. Verf. sucht die Wirkung der Neutralsalze dadurch zu erklären, dass sie einerseits die Dissociationskraft des Wassers vermehren, dass andererseits aber in unmittelbarer Nähe der Ionen, die als Wasserstoff- und Hydroxylüberträger wirken können, wenn sie hydratisirt sind, die elektrisch geladenen Ionen des Wassers unter hohem Druck stehen und so das Wasser dort stark dissociirt ist. Diese Dissociation wird durch Anwesenheit von fremden Wasserstoffionen, d. h. Säuren, zurückgedrängt, wodurch sich die Beobachtung des Verf. erklärt, dass die Neutralsalzwirkung in konzentrirten Säuren

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 348—359; vergl. auch Jahrb. **6**. 60.

geringer ist. Auch erklärt sich die Beobachtung, dass bei Reaktionen, an denen Wasser nicht theilnimmt, wie Verseifung, die Neutralsalzwirkung verschwindet, während sie bei solchen, bei denen Wasser betheiligt ist, sehr deutlich ist. Im Allgemeinen ist nach Annahme des Verf. jede Art Katalyse durch eine Vermehrung der an der beschleunigten Reaktion betheiligten Ionenarten zu erklären. Vorausgesetzt ist dabei, dass alle Körper, die reagiren, dissociirt sind, und dass der Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten nur ein gradueller ist.[1] —

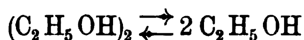
Zur Frage nach dem Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft von Lösungsmitteln und anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften derselben[2] sind wesentlich neue Gesichtspunkte nicht hinzugekommen. Dass ein Zusammenhang mit der Dielektricitätskonstanten besteht, ist zweifellos, doch ist es bisher nicht gelungen, denselben zu formuliren (Proportionalität ist nicht vorhanden). Da die dissociirten Substanzen in Bezug auf den Grad der Dissociation in den verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Reihenfolge haben, muss man annehmen, dass diejenigen Eigenschaften der bei der Lösung betheiligten Substanzen, von denen der Dissociationsgrad abhängt, durch den Vorgang der Auflösung verändert werden. Man ist aber noch völlig im Unklaren, welcher Art diese Eigenschaften sind. Dieselben hängen mit anderen zusammen, wie Associationsgrad des Lösungsmittels, Konstitution der Moleküle (verfügbare Affinitäten) etc., deren man wohl noch eine grössere Anzahl finden wird.

Für den Zusammenhang mit dem Associationsgrad sind zwei Arbeiten von Interesse, die die Konstitution unseres stärksten Lösungsmittels, des Wassers, betreffen. J. J. van Laar[3] berechnete mit Hülfe des thermodynamischen Potentials den Associationsgrad (Ueber die theilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle) und wies nach, dass danach die Umsetzung beim Wasser nach der Formel



$$(H_2O)_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

und beim Alkohol



$$(C_2H_5OH)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_5OH$$

erfolge. Methylalkohol, wie auch Essigsäure enthalten bei niedrigeren Temperaturen dreifache Moleküle. Im übrigen behandelt Verf. die Volumenänderungen mit der Temperatur.

---

1) Öfvers. Kg. Wetensk. Akad. Förh. **56**. 309—355 (1899).
2) Vgl. Jahrbuch **6**. 63 ff.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie. **31**. 1—16 (1899).

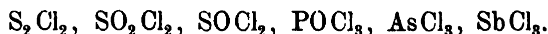
H. Witt[1] schliesst sich in einer Arbeit über die Konstitution des Wassers der Theorie von de Coppet und Röntgen an, dass Wasser ein Gemisch von flüssigem Wasser und Eis sei. Nimmt man an, dass die Eismoleküle die Formeln $(H_2O)_6$, $(H_2O)_8$, $(H_2O)_{10}$ oder $(HO_2)_{12}$ haben, so berechnet sich der Gehalt des Wassers an Eismolekülen bei 0° zu 60,6, 53,3, 44,9 resp. 41,5 und bei 20° zu 53,1, 44,3, 39,6, 36,5%. Verf. giebt der Formel $(H_2O)_8$ den Vorzug. Beim Lösen fremder Substanzen wird das Gleichgewicht zwischen $(H_2O)_{\text{fest}}$ und $(H_2O)_{\text{flüssig}}$ gestört, es entstehen mehr flüssige Moleküle. Verf. sucht mit dieser Auffassung eine Reihe abnormer Erscheinungen zu erklären, u. a. auch die abnormen Gefrierpunkts- und osmotischen Druckwerthe der Salze etc. in grösseren Verdünnungen.

Zur weiteren Erforschung der Natur der Dissociationskraft ist vor allen Dingen eine ausgedehnte empirische Erfahrung nöthig, wozu P. Walden in einer Arbeit Ueber einige unorganische Lösungs- und Ionisirungsmittel einen werthvollen Beitrag geliefert hat.[2] Er bestimmte Leitfähigkeiten nach der Kohlrausch'schen Methode. Seine Zahlen sind auf die spezifische Leitfähigkeit von 0,02 n. KCl bei 25°, die zu 0,002594 angenommen wird, bezogen. Von den 14 untersuchten Stoffen ertheilen den in ihnen gelösten organischen oder anorganischen Stoffen keine Leitfähigkeit

$$BCl_3,\ PCl_3,\ PBr_3,\ SbCl_5,\ SiCl_4,\ SnCl_4,\ SO_3 \text{ und } Br_2,$$

während die andern sechs sowohl sich selbst, als auch gelöste Stoffe dissociiren. Die Tabelle auf S. 105 giebt die wesentlichsten Beobachtungen wieder.

Verf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse. Die Reihenfolge in der dissociirenden Wirkung auf Tetraäthylammoniumjodid ist



$$S_2Cl_2,\ SO_2Cl_2,\ SOCl_2,\ POCl_3,\ AsCl_3,\ SbCl_3.$$

Unter den nicht ionisirenden Lösungsmitteln befinden sich sauerstofffreie (PBr_3) und sauerstoffreiche (SO_3), gesättigte und ungesättigte Verbindungen $(BCl_3,\ PCl_3,\ SbCl_3,\ SiCl_4)$, sowie solche, welche additionelle oder Doppelverbindungen mit Salzen eingehen $(SnCl_4,\ Br_2)$. Während z. B. die Absättigung des Phosphortrichlorids durch Sauerstoff: $\overset{III}{PCl_3} \rightarrow \overset{V}{POCl_3}$, aus dem nicht ionisirenden Stoff einen ionisirenden macht, bewirkt derselbe Vorgang bei Schwefeldioxyd: $\overset{IV}{SO_2} \rightarrow \overset{VI}{SO_3}$ das Gegentheil. Die ionisirenden Lösungsmittel können

---

1) Öfvers. Kg. Wetensk. Akad. Förh. **1900**. 63—83.

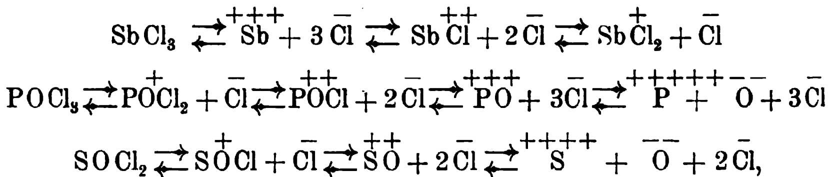
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**. 209—226.

Lösungsmittel	Leitfähigkeit desselben nach möglichst guter Reinigung	Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids gelöst in demselben v	μ	t	Es dissociirt ferner u. A. folgende Substanzen	Bemerkungen.
Phosphoroxychlorid $POCl_3$	$2{,}2 \times 10^{-6}$	250 500 750 1500	28,9 33,45 26,11 41,60	25°	$(CH_3)_3SJ$ CoJ_2 CBr_3COOH	Binäre Salze werden stark dissociirt, ternäre Salze erheblich weniger.
Arsentrichlorid $AsCl_3$	$1{,}24 \times 10^{-6}$	320 480 640 1280	52,38 54,26 55,18 58,40	25°	$(CH_3)_3SJ$	Nur binäre Salze werden dissociirt, tertiäre Salze und starke Säuren (z. B. CoJ_2 und CBr_3COOH) nicht.
Sulfurylchlorid SO_2Cl_2	$0{,}18 \times 10^{-6}$	250 500 700	16,04 19,59 22,06	25°	$FeCl_3$	
Thionylchlorid $SOCl_2$	2×10^{-6}	257 514 771	19,53 25,5 29,1	25°	—	
Schwefeldichlorid S_2Cl_2	0	257 514 771	0,115 0,164 0,207	25°	—	Tribromessigsäure leitet nicht. Zunahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration bei $(C_2H_5)_4NJ$.
Antimontrichlorid $SbCl_3$	$109{,}0 \times 10^{-6}$	für KBr 100 200	 80,7 99,0	80°	—	s. Jahrb. 6. 74, Tolloczko.

sowohl gesättigte wie ungesättigte, sauerstoffhaltige wie sauerstofffreie Verbindungen sein. Homologe Elemente derselben Gruppe in demselben Verbindungstypus unterscheiden sich sehr: PCl_3 dissociirt nicht, $AsCl_3$ stark, $SbCl_3$ so stark, dass es sich sogar selbst erheblich dissociirt, wodurch es den geschmolzenen Körpern nahe tritt. Auch die Natur des gelösten Salzes ist in Verbindung mit der des Lösungsmittels von Einfluss, da manche Salze in einem Lösungsmittel leiten, im anderen nicht, während andere Salze umgekehrtes Verhalten zeigen. Im Allgemeinen sind binäre Salze am leichtesten dissociirt, Säuren in denselben Lösungsmitteln oft nicht, ternäre und quarternäre Salze zerfallen schwer.

Betrachtet man die bisher untersuchten Lösungsmittel vom Standpunkt des periodischen Systems, so findet man, dass in Gruppe

I, II, III, IV und VII keine dissociirenden Lösungsmittel bekannt sind. Aus Gruppe V dissociirt nicht PCl_3 und $SbCl_5$, während dissociirende Kraft besitzen: $AsCl_3$, $SbCl_3$, $POCl_3$ (Walden), HNO_3 (Bouty), NH_3 (Cady, Franklin, Frenzel etc.), N_2O_4, wahrscheinlich auch N_2O_3, $NOCl$, $SbOCl$, $SbOCl_3$, AsH_3 und SbH_3. Gruppe VI weist sehr starke Ionisirungsmittel auf. Es ionisiren stark: H_2O, SO_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, schwach S_2Cl_2, wahrscheinlich $SeOCl_2$, nicht SO_3. Es sind also die Elemente der Gruppen V und VI, welche in ihren wechselseitigen Kombinationen oder in Verbindung mit Wasserstoff und den Halogenen unsere starken Lösungsmittel darstellen, zugleich diejenigen, die sowohl stark säure- als auch stark basenbildend auftreten können. Zugleich haben die ionisirenden Lösungsmittel eine erhebliche eigene Leitfähigkeit, so dass dieselbe als qualitatives Kognostikon für die Dissociationskraft dienen kann. Für die Autodissociation wird man folgende Dissociationsgleichungen annehmen müssen:



$$SbCl_3 \rightleftarrows \overset{+++}{Sb} + 3\,\overset{-}{Cl} \rightleftarrows Sb\overset{++}{Cl} + 2\,\overset{-}{Cl} \rightleftarrows Sb\overset{+}{Cl_2} + \overset{-}{Cl}$$

$$POCl_3 \rightleftarrows P\overset{+}{O}Cl_2 + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows P\overset{++}{O}Cl + 2\overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+++}{PO} + 3\overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+++++}{P} + \overset{--}{O} + 3\overset{-}{Cl}$$

$$SOCl_2 \rightleftarrows S\overset{+}{O}Cl + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{++}{SO} + 2\overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{++++}{S} + \overset{--}{O} + 2\overset{-}{Cl},$$

so dass man mit positiven Ionen $\overset{+++}{PO}$, $\overset{+++++}{P}$ resp. $\overset{++}{SO}$, $\overset{++++}{S}$ rechnen müsste.

Das Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel wurde durch kryoskopische Messungen von G. Bruni und P. Berti[1] untersucht und gefunden, dass es nicht nur nicht dissociirend wirkt, sondern auf schwache Säuren, wie Essigsäure und Buttersäure, sogar stark associirend wirkt, und dass einige starke Säuren, wie Salpetersäure und Trichloressigsäure, Nitroäthan, Nitromethan und Pikrinsäure in Stickstoffdioxyd gelöst, normales Molekulargewicht haben. Die Dielektricitätskonstante ist nicht bekannt, jedenfalls lassen sich die Theorien von Brühl, Dutoit und Aston und Friderich[2] nicht mit den Beobachtungen vereinigen.

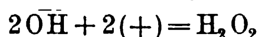
A. Morello[3] fand durch Inversionsmessungen (Energie einiger Säuren, gelöst in Gemischen organischer Lösungsmittel mit Wasser), dass Trichloressigsäure, die in reinem Aceton wenig dissociirt ist, durch geringen Wasserzusatz stark gespalten wird,

1) Gaz. chim. **30**. II. 151—157; Atti R. Acad. dei Linc. Roma (5) **9**. I. 321—326.
2) Jahrbuch **5**. 65; **6**. 65.
3) Gaz. chim. **30**. I, 257—264.

während der Zusatz auf Salzsäure wenig wirkt. Die Energie der Säuren ist aber eine andere, als sie sich aus Leitfähigkeitsmessungen ergiebt. Sehr wahrscheinlich spielen die Beziehungen der chemischen Konstitution von Lösungsmittel und Wasser zu einander eine grosse Rolle.

Auch kolloidale Lösungen können als dissociirendes Lösungsmittel dienen, wie G. Levi in einer Arbeit: Beitrag zum Studium der Dissociation in kolloidalen Lösungen[1] an käuflicher Gelatine, käuflichem Agar-Agar (Ceylonmoos) und an Kieselsäure, die durch Zersetzung von Kaliumsilikat mittels Salzsäure und Befreiung von letzterer durch Dialyse erhalten war, gefunden hat. Dass die Kolloide die Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit von Salzen gegenüber den Geschwindigkeiten in reinem Wasser nicht verringern, ist bekannt, aber auch Leitfähigkeitsmessungen, Messungen der Gefrierpunktserniedrigung sowie der Zuckerinversion ergaben ebenso grosse Werthe wie in Wasser. Die Kolloide können also die Dissociationskraft des Wassers durch ihre Auflösung in demselben nicht verändern.

Konstitution anorganischer Verbindungen in Lösung. — Auf der Naturforscherversammlung dieses Jahres zu Aachen schloss sich an einen Vortrag von A. von Baeyer: Ueber die Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds eine Diskussion über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds. G. Bredig macht darauf aufmerksam, dass die Frage, ob und wie weit Wasserstoffsuperoxyd eine Säure ist, durch Inversionsversuche und Leitfähigkeitsmessungen dahin entschieden zu sein scheine, dass es eine schwache Säure ist, deren Salze etwa mit den Karbonaten und Cyanaten gleich stark hydrolysirt sind. Als schwache Säure muss es nach der Abegg-Bodländer'schen Theorie gerne komplexe Verbindungen ergeben, vielleicht ist die Ueberschwefelsäure eine solche komplexe Verbindung des Wasserstoffsuperoxyds. Unterchlorige Säure kann man vielleicht als ein H_2O_2 auffassen, in dem ein OH durch Cl ersetzt ist. Beide, H_2O_2 und HClO, zerfallen gleich leicht. Von Baeyer warf die Frage auf, woher es kommt, dass die OH-Ionen nicht bei der Elektrolyse an der Anode nach der Gleichung

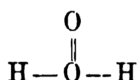


$$2\bar{O}H + 2(+) = H_2O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd ergeben, sondern Wasser unter Sauerstoffentwicklung. Vielleicht wirken die OH-Ionen zersetzend auf das Superoxyd ein. Darauf erwidert Bredig, dass nach den Versuchen

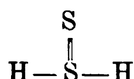
1) Gaz. chim. 30. II, 64—70.

M. Traubes das Superoxyd an der Kathode entsteht z. B. bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, und dass es vielleicht durch Reduktion von Sauerstoff entsteht. Eingehendere Untersuchungen liegen vor von Richards und besonders von Haber, der das Potential gemessen hat. Wasserstoffsuperoxyd kann als Reduktions- und Oxydationsmittel wirken, und zwar tritt hier die Frage entgegen, wo man die meiste Arbeit gewinnt, ob beim Reduziren oder beim Oxydiren. Vorländer neigt der Ansicht zu, dass die Konstitutionsformel des Wasserstoffsuperoxyds (unter Annahme vierwerthigen Sauerstoffs)



sei, wodurch erklärt wäre, warum 2OH kein H_2O_2 bilden.

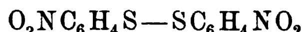
Mit dieser Frage im Zusammenhange steht eine Bemerkung von Lobry de Bruyn gelegentlich eines Vortrages in Aachen über Dinitrobenzole, dass die analoge Annahme der Vierwerthigkeit des Schwefels und der Konstitutionsformel für Wasserstoffsupersulfid



jedenfalls zu Gunsten der Konstitutionsformel

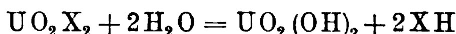


zu verwerfen ist. Das Nitrobenzolderivat des Supersulfids



spaltet sich nämlich leicht in 2 Moleküle $SC_6H_4NO_2$, was nur möglich ist, wenn die beiden Radikale nicht an dasselbe S gebunden sind.

Wie Dittrich[1] und Ley[2] durch elektrochemische Messungen überzeugend dargethan haben, vertritt das Radikal UO_2 in den Uranylsalzen die Stelle eines Metalles und bildet Ionen $\overset{++}{UO_2}$. Kohlschütter[3] bestreitet dies und nimmt vollständige Hydrolyse im Sinne der Gleichung



$$UO_2X_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + 2XH$$

an. Dagegen sprechen aber entschieden, wie Ley[4] in einer Arbeit: Zur Konstitution der Uranylsalze hervorhebt, die Leitfähigkeitsmessungen an Uranylnitratlösungen von Dittrich und Ley, die von

1) Jahrbuch **6**. 86.
2) Ib. **6**. 94.
3) Ann. d. Chem. **311**. 1.
4) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **33**. 2658--2661.

Ley nochmals kontrollirt wurden. Es ergab sich $\mu_{1024} - \mu_{32} = 33{,}4$, woraus auf eine Hydrolyse von 5% bei 25° geschlossen werden kann. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration durch Inversion ergiebt nach Dittrich 3,6% bei 65°. Auch die Bildung einer komplexen Säure der Form $H_2UO_2(NO_3)_4$ ist unwahrscheinlich, denn diese müsste wegen der Einschiebung des Radikales UO_2 stärker dissociirt sein, also mehr Wasserstoffionen abspalten als Salpetersäure.

In einer Arbeit Ueber das elektrochemische Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors bestimmten R. Abegg und Cl. Immerwahr[1] die Leitfähigkeit des Fluorsilbers, um die Ionendissociation zu ermitteln, die, falls sie erheblich ist, auf eine starke Elektroaffinität des Fluors deuten würde, da die Elektroaffinität des Silbers sehr klein ist. Die Löslichkeit des AgF ist 13,5 Mol/Liter bei 18°. Die Dissociationsgrade, die aus den Messungen und dem Werth $\Lambda_\infty = 0{,}1016$ (nach Kohlrausch u. Holborn berechnet) ermittelt wurden, sind bis 0,0121 normal gleich denen des $AgNO_3$ (s. Tabelle S. 142), bei grösseren Verdünnungen scheint Hydrolyse einzutreten, wie nach der geringen Elektroaffinität des Silberions zu erwarten war (Abegg und Bodländer[2]), da die Leitfähigkeiten den theoretischen Werth der Maximalleitfähigkeit erheblich übersteigen. Wegen seiner Additionsbedürftigkeit veranlasst das Silberion Auflösung grösserer Mengen von Silberoxyd in Silberfluoridlösung und bildet ein Komplexion, wahrscheinlich $Ag_2\overset{++}{Ag}OH$. Auch AgCN und AgJ werden leicht gelöst. Fluor ist nach diesem Befunde stark elektroaffin und wurde seine Zersetzungsspannung zu 1,75 gefunden. — Die Dissociationsgrade verschiedener 1×1 werthiger Elektrolyte verringern sich mit der Elektroaffinität ihrer Ionen, wie sich aus folgender, die Dissociationsgrade in % für normale Lösungen darstellenden Tabelle ergiebt.

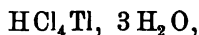
HNO_3	82	NaOH	73	LiCl	63
HCl	79	NaCl	68	KCH_3COO	63
KOH	77	KNO_3	64	$AgNO_3$	58
KCl	76	$KClO_3$	64	AgF	57
NH_4Cl	75	$NaNO_3$	64	$NaCH_3COO$	54

Gewisse Analogien zwischen dem von Melikoff und Pissarjewsky dargestellten Hyperborat und den elektrolytisch entstehenden Persulfaten und Perkarbonaten veranlassten E. J. Constam und J. Cora Bennet[3] zu einer Untersuchung über die Konstitution der

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 142—144.
2) Jahrbuch **6**. 7.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 265—269.

Hyperborate, ob ihnen nicht die Formel $H_2B_2O_6$ statt der von genannten Forschern angegebenen HBO_3 zukomme. Leitfähigkeitsmessungen ergaben $\mu_{1024} - \mu_{32} = 40{,}1 - 30{,}7 = 9{,}4$, woraus hervorgeht, dass die Ueberborsäure zweifellos eine einbasische Säure und ihre Formel HBO_3 ist. Zu folgern ist, dass die Perborate nicht durch Elektrolyse entstehen können, entgegen den Angaben Tanatars, und wird diese Folgerung durch Elektrolyse von Natriumorthoborat bestätigt: es entsteht keine Spur von Perborsäure.

Wie R. J. Meyer in einer Arbeit Beiträge zur Kenntniss des dreiwerthigen Thalliums[1] zeigt, hat das dreiwerthige Thallium eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit dem dreiwerthigen Gold. Das einwerthige Thallium ist mehrfach studirt worden, über das dreiwerthige fehlt es aber sehr an eingehenden Untersuchungen. Meyer hat nun in der vorliegenden umfangreichen Arbeit die dreiwerthigen Thalliumsalze untersucht, doch kann hier aus dieser interessanten Arbeit nur das für die Elektrochemie Wichtigste hervorgehoben werden. Das dreiwerthige Thallium ist sehr schwach basisch, neigt also wie das Gold zur Bildung komplexer Salze und zur Hydrolyse. Wie das Gold bildet es mit Salzsäure eine Thalliumchlorwasserstoffsäure des Typus

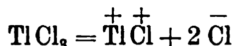


$$HCl_4Tl,\ 3\,H_2O,$$

doch findet keine Salzbildung des Typus $RTlCl_4$ statt, sondern stets nach dem Typus R_2TlCl_5. Die Säure, die in krystallinischem Zustande erhalten worden ist, scheint also in Lösung zu zerfallen. Die Lösung des $TlCl_3$ in Wasser ist ziemlich stark sauer, so dass man es auch hier wahrscheinlich mit einer Säure H_2TlCl_3O zu thun hat, ganz ähnlich der Goldchlorid- und Platinchloridsäure. Das letzte Wassermolekül lässt sich ohne Reduktion des Salzes überhaupt nicht aus demselben entfernen. Im Gegensatz zur Goldchloridsäure ist die Thalliumchloridsäure sehr zur Hydrolyse geneigt. Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen gleich nach der Auflösung und einige Zeit später zeigten, dass bei 25° in 1 bis 0,25 normalen Lösungen die Hydrolyse mässig schnell fortschreitet, dass sie aber bei steigender Verdünnung sehr schnell wächst. Doch erst in einer 0,0156 normalen Lösung wird das Gleichgewicht so weit gestört, dass Oxydausscheidung stattfindet. Bei 0° ist in einer Stunde in Lösungen bis $^1/_{96}$ normal keine Hydrolyse zu beobachten, doch reagirt auch hier die Lösung sauer, was auf das Vorhandensein von H_2TlCl_3O hinweist.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24. 321—368.

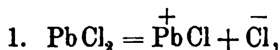
Die Thalliumbromwasserstoffsäure $HTlBr_4$ liess sich nicht auskrystallisiren, wohl aber sind die Salze dieser Säure leicht zu erhalten, z. B. $KTlBr_4$, $2H_2O$, sowie auch das Salz des einwerthigen Thalliums $TlTlBr_4$. — Aus den vielen weiteren Mittheilungen des Verf. sei nur noch eine Beobachtung erwähnt, die zu elektrochemischer Untersuchung reizt, dass nämlich das $TlCl_3$ durch Silbernitrat nicht völlig gefällt wird, sondern nur $^2/_3$ des Chlors abgiebt. Es erweckt dies den Anschein, als ob das Thalliumchlorid nach der Formel



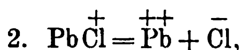
$$TlCl_3 = \overset{++}{TlCl} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

dissociirt sei. Es wäre interessant, dies durch Ueberführungsmessungen zu bestätigen.

Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lösungen hat C. L. von Ende eine eingehende Untersuchung veröffentlicht.[1] Die Konstitution der Bleisalze in den Lösungen ist zwar schon mehrfach Untersuchungen unterzogen worden, jedoch ohne zu einem sicheren Resultat zu führen. Verf. bestimmte die Beeinflussung der Löslichkeit der Bleihalogene durch gleichionigen Zusatz, die sich mit Hülfe des Massenwirkungsgesetzes rechnerisch verfolgen lässt. Die Ergebnisse sind folgende. Das Bleichlorid dissociirt nach zwei Formeln, nämlich:

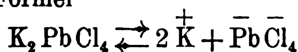


$$1.\quad PbCl_2 = \overset{+}{Pb}Cl + \overset{-}{Cl},$$



$$2.\quad Pb\overset{+}{Cl} = \overset{++}{Pb} + \overset{-}{Cl},$$

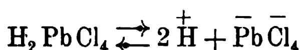
von denen die erste Dissociation, die sich ja formell direkt mit der Dissociation der Alkalihalogene vergleichen lässt, auch der Grössenordnung nach sich denselben anreiht. Für die Sättigungskonzentration (38,80 Millimol pro Liter bei 25,2°) ist das $PbCl_2$ zu 93,8% dissociirt, wovon die Dissociation bis zu Bleiionen 50,1%, die bis $\overset{+}{Pb}Cl$-Ionen 43,7% beträgt. Hydrolyse scheint bei diesen Konzentrationen keine Rolle zu spielen. — Setzt man Alkalichloride oder Salzsäure hinzu, so sinkt die Löslichkeit (für mittlere Konzentrationen des zugesetzten Stoffes) derart, wie es sich aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für die Dissociation 1 berechnet. Bei höheren Konzentrationen der zugesetzten Halogensalze lagert sich $PbCl_2$ an die Chlorionen derselben an, d. h. es entsteht z. B. bei Kaliumchlorid ein zum Theil nach der Formel



$$K_2PbCl_4 \rightleftarrows 2\,\overset{+}{K} + \overset{=}{PbCl_4}$$

dissociirtes Salz, bei Zusatz von Salzsäure eine nach der Formel:

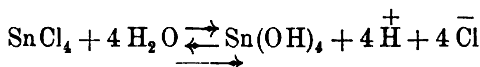
1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26. 129—167 (1901); Diss. Göttingen 1900.



$$H_2PbCl_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overline{Pb}\overline{Cl}_4$$

dissociirte Säure.

Ueber die Konstitution der wässerigen Zinnchloridlösung ist nichts weiter bekannt, als dass Hydrolyse stattfindet und im übrigen die Verhältnisse sehr komplizirt sind. Die geringe Geschwindigkeit der Hydrolyse weist darauf hin, dass nur wenig Ionen in der Zinnchloridlösung vorhanden sind. W. von Kowalevsky[1] zeigte, dass weder das reine Zinnchlorid, noch auch flüssige Hydrate bis zu $SnCl_4 + 9H_2O$ merkbare Leitfähigkeit besitzen. Die Dielektricitätskonstante des reinen $SnCl_4$ liegt zwischen 2 und 3. Verf. verfolgte zunächst die Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen und konnte die von Lorenz gefundenen Sätze bestätigen, dass Erhöhung der Temperatur die Reaktion beschleunigt, und dass die Geschwindigkeit der Aenderung der Leitfähigkeit um so grösser ist, je verdünnter die Lösung. Ferner zeigen die Versuche, dass die Hydrolyse keine vollständige ist, sondern bis zu einem Gleichgewicht fortschreitet. Da nun, wie die Erfahrung lehrt, die Reaktion nach der Gleichung



$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4\overset{+}{H} + 4\overset{-}{Cl}$$
$$\longrightarrow$$

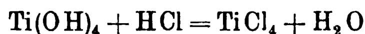
eine positive Wärmetönung hat, d. h. bei der Hydrolyse Wärme entwickelt wird, so muss die Hydrolyse um so weiter gehen, je tiefer die Temperatur ist, d. h. das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen mehr im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links verschoben sein. Versuche bestätigten diesen Schluss. Eine 0,328 normale $SnCl_4$-Lösung mit der Leitfähigkeit 0,1294 erreichte einen Reaktionsstillstand bei 100° nach etwa 100 Stunden, als die Leitfähigkeit auf 0,328 gestiegen war, bei 50° nach 200 Stunden bei einer Leitfähigkeit von 0,332, während bei 18° das Gleichgewicht auch nach 216 Stunden noch nicht erreicht war. Beim Gleichgewicht für 50° ist also mehr Salzsäure vorhanden (wenn man annimmt, dass die Leitfähigkeit der hydrolysirten Lösung hauptsächlich den $\overset{-}{Cl}$- und $\overset{+}{H}$-Ionen zuzuschreiben ist, eine Annahme, die durchaus gerechtfertigt erscheint), als bei dem Gleichgewicht für 100°, d. h. die Reaktion geht bei + 50° weiter im Sinne obiger Reaktionsgleichung von links nach rechts, als bei 100°. Versuche, das Gleichgewicht von der andern Seite, d. h. durch Zusammenbringen von HCl und $Sn(OH)_4$ zu erreichen, waren von Erfolg, da unter analogen Verhältnissen ungefähr dasselbe Gleichgewicht erreicht wurde, wie vorher.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**. 1—24.

Verf. ist mit seiner Arbeit insofern nicht zum guten Ende gekommen, als es nicht möglich war, die grosse Anzahl der Beobachtungen zu einer einfachen Deutung der komplizirten Verhältnisse in der $SnCl_4$-Lösung zusammenzufassen. Doch sind verschiedene Einzelresultate gewonnen, die für eine weitere Bearbeitung dieser Frage von grossem Nutzen sein dürften. So wurde versucht, den Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse zu ermitteln, doch zeigte sich, dass die Konstanz desselben ein Einsetzen der Abnahme der $SnCl_4$-Moleküle in einer höheren als der achten Potenz erfordert. Ferner versuchte Verf., die Konzentrationen einzelner Molekülgattungen durch Messung von Gefrierpunktserniedrigungen und Methylacetatkatalyse zu ermitteln, doch konnten auch hier keine sicheren Resultate erzielt werden. Die theilweise interessanten Einzelheiten sind, weil sie sich nicht zusammenfassen lassen, im Referat nicht wiederzugeben und muss ihretwegen auf das Original verwiesen werden.

In einer weiteren Arbeit Ueber das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe dehnt W. von Kowalevsky[1] seine Untersuchungen auf Titantetrachlorid und Siliciumtetrachlorid aus. Zunächst zeigte sich, dass SnJ_4 und $SnBr_4$ erheblich weiter zersetzt werden als $SnCl_4$, was mit der niederen Elektroaffinität des Jods und Broms zusammenhängt. Titantetrachlorid, 0,543 normal, bildet sofort einen voluminösen Niederschlag unter heftigerer Reaktion als $SnCl_4$. Bei Zimmertemperatur löst sich der Niederschlag vollständig auf, beim Schütteln fällt Titansäure wieder aus. Bei allen diesen Vorgängen blieb die spezifische Leitfähigkeit ungeändert 0,3064, so dass die kolloidal gelöste Titansäure denselben Einfluss auf die Leitfähigkeit zu haben scheint, wie die Titansäure als Niederschlag. Kurzes Erwärmen der kolloidalen klaren Lösung auf 150° erhöhte die Leitfähigkeit auf 0,518 bei 18°, was einem etwa 95prozentigen Zerfall in Titan- und Salzsäure entspricht. Entspricht die Lösung von der Leitfähigkeit 0,3064 einem Gleichgewicht, so muss, da die erwärmte Lösung nur sehr langsam ihre Leitfähigkeit nach Abkühlung wieder verringert, die Reaktion



$$Ti(OH)_4 + HCl = TiCl_4 + H_2O$$

sehr langsam vor sich gehen. 0,2715 norm. Lösung ergab die Leitfähigkeit 0,175, etwa wie 0,504 norm. HCl. Beim Sieden steigt die Leitfähigkeit und bleibt, wiederum auf 18° abgekühlt, auf 0,276, entsprechend einer 0,91 norm. HCl. Da sich 1,08 norm. Salzsäure bei gänzlichem Zerfall bilden konnte, ist die Zersetzung nahezu vollständig,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25.** 189—195.

vielleicht ganz, da die Titansäure vermuthlich die Leitfähigkeit verringert. Aus diesen Versuchen schliesst Verf., dass sich die Titansäure beim Erhitzen verändert und weniger reaktionsfähig wird. — Hinzufügung von konzentrirter Salzsäure giebt eine Gelbfärbung der Lösung, die beim Verdünnen verschwindet; durch Kochen ist diese Lösung nicht zum Zerfall zu bringen und hat eine geringere Leitfähigkeit als die hinzugefügte Salzsäure allein haben würde. Man muss annehmen, dass diese Gelbfärbung auf Bildung einer komplexen Säure H_2TiCl_6 beruht. NaCl ergab keine erkennbare Komplexbildung, so dass die Neigung des $TiCl_4$ zur Komplexbildung zwar vorhanden, aber geringer als die der $SnCl_4$ ist. — Da Fluor elektroaffiner ist als Chlor und daher dem Titan leichter eine Komplexbildung aufzwingt, ist anzunehmen, dass die Titanfluorwasserstoffsäure beständiger ist als die Titanchlorwasserstoffsäure, was übrigens aus der Beständigkeit ihrer bekannten Alkalisalze hervorgeht und auch durch Versuche bewiesen wurde.

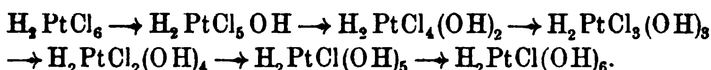
0,51 norm. Siliciumtetrachloridlösung (entsprechend 2,04 norm. HCl bei völliger Zersetzung) zeigte eine Leitfähigkeit von 0,504, die etwa der 2,04 norm. Salzsäure entspricht; der Zerfall ist also vollständig. Auch bei Zusatz von Salzsäure stieg die Leitfähigkeit so, dass trotz der Anwesenheit der HCl völlige Zersetzung anzunehmen ist. — „Die angeführten Versuche lehren unzweifelhaft, dass die Zersetzlichkeit der Tetrachloride vom Zinn zum Titan zum Silicium abnimmt und dementsprechend auch die Fähigkeit dieser Chloride, als Neutraltheil vom Komplexen zu dienen.“ Für die beständigen Fluorverbindungen ergiebt sich noch deutlicher, „dass die Kieselfluorwasserstoffsäure stärker komplex ist, d. h. weniger in Neutraltheil SiF_4 und Einzelion F_2 dissociirt als die Titanfluorwasserstoffsäure und diese wieder als die Zinnfluorwasserstoffsäure.“

Der Tetrachlorplatinsäure entspricht nach A. Miolati und J. Bellucci eine Tetrabromplatinsäure,[1] von der sich das Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilbersalz darstellen liessen. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die Säure ebenso wie die Chlorverbindung zweibasisch ist. Sie ist stärker als Kohlensäure, da sie dieselbe aus Lithiumkarbonat unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung austreibt.

Nach A. Miolati und J. Bellucci[2] (Ueber die Pentachlorplatinsäure) kann man die Platinsäure H_2PtCl_4O als Zwischenglied in einer Säurereihe auffassen, die entsteht, wenn man das Chlor der Platinsäure H_2PtCl_6 durch je ein OH ersetzt.

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **9**. II. 140—146.

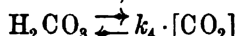
2) Ib. (5) **9**. II. 51—57 und 97—102.



$$H_2PtCl_6 \rightarrow H_2PtCl_5OH \rightarrow H_2PtCl_4(OH)_2 \rightarrow H_2PtCl_3(OH)_3 \rightarrow H_2PtCl_2(OH)_4 \rightarrow H_2PtCl(OH)_5 \rightarrow H_2PtCl(OH)_6.$$

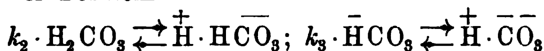
Verff. untersuchten die Pentachlorplatinsäure ($HPtCl_5$, H_2O) genauer und zeigten durch Leitfähigkeitsmessungen, dass sie zweibasisch ist. Sie ist beständiger und energischer als die Tetrasäure, ihre Leitfähigkeit ist eben so gross wie die der Oxalsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure. Neutralisationsversuche und Leitfähigkeitsmessungen der Salze derselben lassen darauf schliessen, dass die beiden durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome verschieden dissociirt sind, dass das eine stark saure, das andere schwach saure Eigenschaften hat. Eine Reihe von Salzen dieser Säure wurden dargestellt und untersucht.

Man kann die Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser nach G. Bodländer[1] in guter Uebereinstimmung mit der direkten Bestimmung berechnen aus der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, die nach dem Henri'schen Gesetz dem Partialdruck der Kohlensäure über der Lösung, bezeichnet durch das Symbol $[CO_2]$, proportional ist,



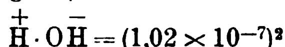
$$H_2CO_3 \rightleftarrows k_4 \cdot [CO_2]$$

(die chemischen Formeln symbolisiren die Konzentrationen, k sind Konstanten), aus der Leitfähigkeit der kohlensauren Lösung, die die Konstanten der Formeln



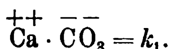
$$k_2 \cdot H_2CO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} \cdot H\overline{CO_3}; \quad k_3 \cdot H\overline{CO_3} \rightleftarrows \overset{+}{H} \cdot \overset{=}{CO_3}$$

zu $k_2 = 3{,}04 \times 10^{-7}$ (vgl. Walker und Cormack[2]) und $k_3 = 1{,}295 \times 10^{-11}$ (Shields[3]) ergiebt, der Dissociation des Wassers



$$\overset{+}{H} \cdot \overset{-}{OH} = (1{,}02 \times 10^{-7})^2$$

und der Löslichkeit des Karbonats in reinem Wasser



$$\overset{++}{Ca} \cdot \overset{=}{CO_3} = k_1.$$

k_4 ist für verschiedene Temperaturen verschieden und zwar ist, da 1 l Wasser bei 16° 0,9753 l Kohlensäure von 760 mm Druck löst, in Atmosphären $k_4 = 0{,}04354$.

Es ergiebt sich so für alle schwerlöslichen Erdalkalikarbonate

$$H\overline{CO_3} = 12{,}69 \sqrt[3]{k_1 [CO_2]}.$$

Die Konzentration der HCO_3-Ionen ist für

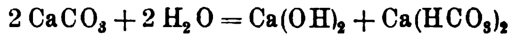
Calciumkarbonat	$0{,}018 \sqrt[3]{[CO_2]}$	bei	16°
Baryumkarbonat	$0{,}0158 \sqrt[3]{[CO_2]}$	„	16°
Magnesiumkarbonat . . .	$0{,}39 \sqrt[3]{[CO_2]}$	„	12°.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 23—32.

2) Jahrb. **6**. 98.

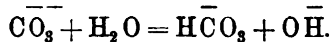
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**. 174 (1893).

Man kann auf zwei von einander unabhängigen Wegen den Grad der hydrolytischen Spaltung der Karbonate in ihren Lösungen in reinem Wasser berechnen. Das Calciumkarbonat, von dem nach Schlösing 0,000131 Mol in 1 l reinen Wassers gelöst werden, ist z. Th. nach der Gleichung



$$2\,CaCO_3 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$$

dissociirt oder in anderer Schreibweise



$$\overset{--}{CO_3} + H_2O = \overset{-}{HCO_3} + \overset{-}{OH}.$$

Für den Grad der Hydrolyse ergiebt die Berechnung auf dem einen Wege 80%, auf dem anderen Wege 83,4%. Vom Baryumkarbonat löst bei 16° 1 l reinen Wassers 0,000094 Mol, wovon 78,4—84,2% hydrolytisch dissociirt sind. Bei dem krystallisirten Magnesiumkarbonat $MgCO_3\,3H_2O$ lässt sich die Hydrolyse nicht berechnen, weil bei diesem ziemlich löslichen Salz die Hydrolyse schon weiter führt, nämlich bis zum Auftreten beträchtlicher Mengen freier Kohlensäure neben basischem Karbonat. Aus diesen Daten lässt sich auch die Hydrolyse der Alkalibikarbonate berechnen, die nur beständig sind, wenn die Lösung eine gewisse Menge freier Kohlensäure enthält. In einer gesättigten Natriumbikarbonat- und Kohlensäurelösung sind 0,04% nach der Formel



$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

zerfallen, wenn die Kohlensäure unter Atmosphärendruck steht. Wenn der Kohlensäuredruck nur der der atmosphärischen Luft, also 0,0004 Atmosphären ist, so ist die Menge Natriumkarbonat beträchtlich grösser, d. h. die scheinbare Löslichkeit des Bikarbonats wesentlich erhöht; sie ist also nur bei bestimmtem Kohlensäuredruck eine bestimmte Grösse.

Die Arbeit von H. Ley,[1] über die wir im vorigen Jahrbuch berichtet haben, veranlasste L. Brunner,[2] einige Versuche über Hydrolyse von Salzlösungen zu veröffentlichen, die die Resultate von Ley an verdünnten Lösungen im Wesentlichen bestätigen; doch wurden auch konzentrirtere Lösungen nach der Zuckerinversionsmethode bei 40° untersucht. Am stärksten fand Verf. die Chloride der vierwerthigen Elemente hydrolysirt, so ist $SnCl_4$ bei $v = 8$ bereits vollkommen, $ZrCl_4$ bei $v = 64$ bis 100 zu 35% hydrolysirt. Sehr stark hydrolysirt sind auch die Salze des Fe, UO_2, Be und Al, wie folgende Tabelle zeigt, die den Hydrolysationsgrad bei verschiedenen Verdünnungen v enthält.

1) Jahrbuch **6**. 92.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 133—136.

	$v = 8$	12	20	40
$FeCl_3$	7,9	11,2	14,7	—
UO_2Cl_2	—	—	5,0	6,4
$UO_2(NO_3)_2$	—	3,3	4,5	6,0
UO_2SO_4 . . .	—	—	2,9	3,3
$AlCl_3$	2,9	—	2,9	—
$Al(NO_3)_3$ . . .	2,4	2,4	2,4	—
$Al_2(SO_4)_3$ . . .	—	1,2	1,4	1,7
$BeCl_2$	—	2,1	2,2	2,2
$Be(NO_3)_2$ . . .	—	1,8	1,8	1,9
$BeSO_4$	—	0,58	0,68	—

Andere Salzlösungen sind weniger als 1% hydrolytisch gespalten, sowohl $BaCl_2$, $SrCl_2$ (ca. 0,02%), $CaCl_2$ (0,04%), $MgCl_2$ (0,07%), als auch NH_4Cl, KCl, LiCl, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CeCl_2$, $ErCl_2$, $AgNO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, für welch' letztere eine Hydrolyse überhaupt nicht nachzuweisen war. Nach obigen Zahlen scheinen die Chloride am stärksten, dann die Nitrate, die Sulfate am wenigsten hydrolysirt zu sein. Die Hydrolyse nimmt mit der Temperatur zu, so fanden Ley und Brunner für Aluminiumchlorid bei $v = 32$:

$t =$	40	76,8	99,7
Hydrolyse =	2,9	4,72	8,04%.

Die Hydrolyse der Alkalisalze schwacher Säuren lässt sich nach van Laar, van't Hoff u. A. nach der Formel

$$\frac{x^2}{(1 - x)v} = \frac{(1,09 \times 10^{-7})^2}{k}$$

direkt mit den Dissociationskonstanten der Säuren vergleichen; in der Formel ist x der Grad der Hydrolyse, k die Dissociationskonstante und $1,09 \times 10^{-7}$ der Dissociationsgrad des Wassers. Die mangelhafte Uebereinstimmung zwischen den von Walker und Cormack[1] bestimmten Dissociationskonstanten einiger Säuren und den beobachteten Werthen der Hydrolyse beruht nach J. Walker[2] z. Th. auf Benutzung eines anderen Werthes für den Dissociationsgrad des Wassers (van Laar), z. Th. auf mangelhafter Reinheit der Substanzen bei der Messung der Hydrolyse (Ostwald, Morgan[3] für Blausäure). Vergleicht man die nach der obigen Formel aus den Dissociationskonstanten[1] berechneten Werthe für die Hydrolyse mit den aus Verseifungsgeschwindigkeitsmessungen von Shields[4]

1) Jahrb. **6**. 98.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 137—141.
3) Ib. **17**. 530 (1895).
4) Ib. **12**. 167 (1893).

zu berechnenden Werthen, so ergiebt sich in guter Uebereinstimmung

	gef.	ber.	Verdünnung
Natriumacetat . . .	0,008 %	0,008 %	10
Borax	0,5 „	0,3 „	10
Kaliumcyanid . . .	1,1 „	0,96 „	10
Kaliumphenolat . .	3,0 „	3,0 „	10
Natriumphenolat . .	8,8 „	9,1 „	100

Die Uebereinstimmung würde vielleicht noch besser sein, wenn beide Werthe für genau dieselbe Temperatur ermittelt wären. Der Werth von Natriumphenolat ist von Hantzsch[1] gefunden, berechnet wurde von ihm 1,5 %, doch scheint der von Hantzsch benutzte Werth für die Dissociationskonstante des Phenols falsch zu sein.

Den Einfluss der Temperatur und des Magnetismus (letzterer zeigte sich unmessbar) auf die Hydrolyse des Eisenchlorids untersuchten H. M. Goodwin und Fr. W. Grover.[2] Goodwin hat früher[3] gefunden, dass die durch Rothfärbung der Lösung sich verrathende Hydrolyse erst nach einiger Zeit eintritt, und zwar am schnellsten bei grösseren Verdünnungen, und suchte dies durch Bildung von kolloidalem Eisenhydrat zu erklären. Die fortschreitende Hydrolyse lässt sich durch die Messung der zu gleicher Zeit wachsenden Leitfähigkeit bestimmen. Für den Prozess der Bildung des kolloidalen Eisenhydrats stellt Goodwin folgende Formel auf:



$$x\mathrm{Fe}\overset{++}{\mathrm{OH}} + x2\overset{--}{\mathrm{OH}} = x\mathrm{Fe(OH)_3}.$$

Durch die Bildung des kolloidalen Eisenhydrats werden $\mathrm{Fe}\overset{++}{\mathrm{OH}}$-Ionen weggefangen, das Gleichgewicht wird gestört und die Hydrolyse wird stärker. Anwesenheit von kolloidalem Eisenhydrat wirkt bescheunigend auf die Bildung desselben, und zwar proportional der Menge, ähnlich wie die Krystallisation durch Anwesenheit von Krystallkeimen beschleunigt wird. Erniedrigung der Temperatur verringert die Bildungsgeschwindigkeit des Kolloids, und verzögert somit den Eintritt der Rothfärbung.

Rob. Salvadori schlägt vor,[4] zur Erkennung der hydrolytischen Dissociation die Leitfähigkeitsabnahme durch Zusatz von Salzen mit gleichem Ion zu bestimmen. Fügt man zu irgend einem nicht hydrolytisch, aber elektrolytisch dissociirten Salz ein anderes mit gleichem Ion, so nimmt die Leitfähigkeit ab, ist Hydrolyse

1) Jahrb. **6**. 104.

2) Physic. Review **11**. 193—214.

3) Ib. **9**. 251 (1896).

4) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **9**. II. 177—180.

vorhanden, so ist die Abnahme der Leitfähigkeit stärker. Verf. hat diese Methode qualitativ an Baryumnitrat und Kupfernitrat geprüft. Bei mässigen Konzentrationen werden beide in ihrer Leitfähigkeit durch Zusatz von Salpetersäure gleich beeinflusst, und da Baryumnitrat nicht hydrolytisch gespalten ist, so kann man dasselbe vom Kupfernitrat annehmen. Bei geringeren Konzentrationen ist aber die Beeinflussung bei letzterem grösser, so dass das Kupfernitrat in grossen Verdünnungen hydrolytische Dissociation zu erleiden scheint. Bleinitrat wird noch weniger beeinflusst als Baryumnitrat. Kaliumkarbonat scheint dagegen hydrolysirt zu sein, da die Leitfähigkeitsabnahme durch Zusatz von Kalilauge mit der Verdünnung erheblich wächst.

Der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse von Cyankalium und den Natriumsalzen einiger Zuckerarten wurde von Th. Madsen[1] durch die Geschwindigkeit gemessen, mit der das bei der Hydrolyse auftretende Alkali Aethylacetat verseift. Zunächst wurde der Temperaturkoeffizient der Verseifung durch starke Basen bestimmt. Cyankali ist bei den Temperaturen

10,3	25,05	41,8	43,5°
zu 1,48	1,73	1,98	2,11 %

hydrolysirt. Durch Zusatz von Zucker (Saccharose, Dextrose oder Lävulose) wird die Verseifungsgeschwindigkeit der Natronlauge herabgesetzt, was auf Bildung von den Natriumsalzen $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ und $C_6H_{11}O_6Na$ beruht. Verf. berechnet die Geschwindigkeit der Verseifung bei der Anwesenheit dieser Salze.

Die Hydrolyse einiger Metallsalze haben C. Carrara und G. B. Vespignani gemessen und daraus Schlüsse über die Stärke der betreffenden Metallhydrate gezogen.[2] Die basische Energie entspricht der Stellung der Metalle im periodischen System, nimmt z. B. ab in der Folge Mg, Zn, Cd. Aluminiumhydrat ist eine energischere Base als Ferrihydrat. Basisches Eisenchlorid ist stark hydrolysirt, weniger das basische Eisensulfat, noch weniger das basische Aluminiumsulfat. Auch bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge bildet das Aluminiumhydrat nur das Monokaliumaluminat. Das amphotere Aluminiumhydrat zeigt sich mehr als energische Base wie als Säure. Das Aluminiumsulfat ist vierzehnmal weniger hydrolysirt als das Aluminat. Bleioxyd und Zinkoxyd geben in überschüssiger aber nicht zu konzentrirter Kalilauge Monokaliumplumbat PbOKOH bezw. Dikaliumzinkat $Zn(OK)_2$.

---

1) Ofvers. Kon. Vetensk. Förhand. **57**. 803—820.

2) Gaz. Chim. **30**. II. 35—63; Chem. Centralbl. **1900**. II. 660.

Gelegentlich der Untersuchungen von Dittenberger und Dietz[1] fiel eine Aenderung des Leitvermögens von Platinchlorid mit der Zeit auf, die, wie F. Kohlrausch in einer Untersuchung über die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn[2] feststellen konnte, im Wesentlichen durch eine Lichthydrolyse hervorgerufen wird. Die Säure Platinchlorid H_2PtCl_4O zeigte zwar eine noch merkliche Leitfähigkeitszunahme mit der Zeit unter Ausschluss des Lichtes, die aber sehr viel geringer war, als bei voller Tagesbeleuchtung. Die Werthe für die Leitfähigkeiten von $^1/_1$ bis $^1/_{1000}$ normalen Lösungen, die im Dunkeln gestanden hatten, zeigen, von 0 bis 2450 Stunden, dass eine einfache Beziehung zwischen Konzentration und Ganggeschwindigkeit nicht besteht: Die normale Lösung steigt am raschesten, dann folgt die $^1/_{1000}$ normale Lösung, dann die $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$-Lösung. Man könnte aus den Zahlen auf ein Minimum der Veränderlichkeit zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ schliessen. Vielleicht wird diese geringe Veränderlichkeit durch katalytische Wirkung der Elektroden, der Gefässwände u. s. w. bewirkt.

Bei Belichtung ist die Aenderung der Leitfähigkeit ganz ausserordentlich viel grösser. Durch fortwährende Aenderung der Belichtung wurde z. B. in 84 Stunden eine Tabelle erhalten, aus der hier ein Auszug mitgetheilt sei:

	Wachsthum der Leitf. in 1 Min. ca.
Hinter geschlossenen Fensterläden	0,44,
Vollständig verdunkelt	0,15,
Tageslicht ohne Sonne	5,
In der Sonne am Fenster ($^1/_2$ Minute)	110,
In der Sonne am Fenster in weiteren 2 Minuten	70,
Dunkel	0,15.

Im Dunkeln geht das Anwachsen sehr langsam, auch wenn vorher belichtet war. Nach längerer Behandlung, wenn die Hydrolyse stärker wird, zeigen sich alle Wirkungen nach und nach verlangsamt, um schliesslich ganz aufzuhören. Eine Tausendstel-Normallösung von der urprünglichen Leitfähigkeit $\varkappa = 1990 \times 10^{-7}$ verlor nach 14 Tagen fast ganz ihre Empfindlichkeit gegen Licht, hatte da aber eine Leitfähigkeit von 7000×10^{-7} erlangt. Die Umwandlung vollzieht sich in der Lösung selber, nicht etwa nur an den Elektroden, wie durch besondere Versuche gezeigt wird. Messungen über den Einfluss der

1) Jahrb. **6**. 131.

2) Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. **1**. 259—264 u. Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 257—279.

Farben des einwirkenden Lichtes weisen darauf hin, dass die brechbaren Strahlen den Hauptantheil an der Lichtelektrolyse haben. Diese Strahlen werden auch erheblich von der Lösung absorbirt; sie werden also nicht nur in Wärme, sondern zum Theil auch in chemische Aktion umgesetzt. — Verf. nimmt an, aus optischen Messungen veranlasst, dass durch die Belichtung eine Ausscheidung eines so feinen Stoffes hervorgerufen wird, dass er sich auch in längerer Zeit nicht absetzen kann.

Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 ist bei Konzentrationen von 0,1 normal aufwärts unempfindlich, bei Lösungen grösserer Verdünnung aber erleidet sie ebenfalls Lichthydrolyse. Letztere zeigen ähnliches Verhalten gegen durchfallendes Licht wie das lichthydrolysirte Chlorid.

Leitfähigkeitsmessungen.

	g Aequ. Liter	Λ_{18} frisch	Λ hydrolysirt
$^1/_2 HPtCl_4OH$	0,001	144	700
	0,01	94	290
	0,05	70	137
	0,1	49	107
	0,5	29	—
	1	21	62
$^1/_2 H_2PtCl_6$	0,0002	(380)	1048
	0,001	367	1036
	0,002	362	776
	0,01	352	365
	0,1	325	—
	0,37	302	—
	0,88	265	—
	2,65	155	—

Aus den Zahlen lässt sich für das Platinchlorid nichts Sicheres schliessen, man kann vorläufig nur sagen, dass sie der Auffassung der Verbindung als einer einbasischen Säure mit mässiger Dissociation in verdünntem Zustande nicht widersprechen. Die Platinchlorwasserstoffsäure leitet, als zweibasische Säure angesehen, verdünnt etwa wie sonstige starke Säuren, zeigt aber nicht das Bild der anderen zweibasischen Säuren, Schwefelsäure und Selensäure, sondern der Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung schliesst sich mehr den einbasischen Säuren an, wie es die Unterschwefelsäure und Tetrathionsäure ja auch thun.

Goldchlorid $AuCl_3$ oder $AuCl_3OH_2$ erleidet keine Aenderung durch Belichtung, wohl aber ändern sich verdünnte Lösungen bei der Berührung mit platinirten Platinelektroden, die sich vergolden, in solchem Maasse, dass schliesslich alles Chlor als Salzsäure vorhanden zu sein scheint. Diese, vielleicht katalytische Einwirkung des Platinmohrs bedarf näherer Untersuchung. $^1/_{15}$ normale Lösung: $\varkappa_{18} = 0{,}00853$; $\Lambda = 128$.

Goldchlorwasserstoffsäure HCl_4Au ist ebenfalls unempfindlich gegen Licht, leitet aber so gut, dass man nicht annehmen kann, dass die Säure als solche existirt. Eine etwa normale Lösung hatte das Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0{,}41$ oder $\Lambda = 410$, d. h. 30% höher als Normalsalzsäure. $^1/_{100}$ normale Lösung: $\varkappa_{18} = 0{,}0056$, $\Lambda = 560$, d. h. 50% mehr als eine 0,01 n. HCl-Lösung. Temperaturkoeffizient der Normallösung ist 0,016, d. h. ähnlich dem der einbasischen Säuren.

Zinnchlorid $SnCl_4$. Das Salz erleidet keine Licht-, wohl aber Zeithydrolyse. Bei mittleren Konzentrationen scheidet sich, wie bekannt, Zinnsäure aus, und zwar zwischen 0,01 und 0,5 normal. Oberhalb und unterhalb dieser Konzentrationen bleibt die Lösung klar. Doch zeigen Leitfähigkeitsmessungen, dass auch diese Lösungen mit der Zeit sich verändern, was beim Erwärmen besonders stark zum Vorschein kommt.

Sehr gut lässt sich der Zustand der Säuren an den Temperaturkoeffizienten erkennen, wenn man daran denkt, dass diejenigen von Salzen selten aus den Grenzen 0,02 bis 0,024 herausgehen, dass ferner das Leitvermögen von neutralen Salzen beschleunigt, das von Säuren verzögert mit der Temperatur zunimmt. Die im Folgenden angeführten Zahlen bedeuten den in Theilen von $\varkappa_{18}$ ausgedrückten Anstieg für 1°, also $\frac{1}{\varkappa_{18}}\frac{d\varkappa}{dt}$. Bei anderen Lösungen, die als hydrolytisch dissociirt bekannt sind, ergab sich immer ein Werth unter 0,020.

$SnCl_4$-Lösungen in gealtertem Zustande, also (ausser den beiden stärksten Lösungen) hydrolysirt, geben:

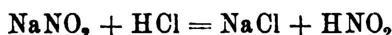
Konzentration	bei 22°	bei 16°
0,001 norm.	0,0163	—
0,01	0,0162	—
0,02	0,0162	—
0,5	—	0,0163
1,0	0,0160	0,0163
2	0,0167	0,0168
5	0,0225	—
17,7	0,0636	—

Die Zahlen sind ähnlich denen der Salzsäure, auch wächst der Temperaturkoeffizient mit sinkender Temperatur. Schon bei doppelt normalen Lösungen wird der Temperaturkoeffizient grösser, bei der zähen Lösung von 17,7 normal ist er so gross, wie sonst nur bei sehr konzentrirten Lösungen von $NaOH$ beobachtet ist. $^1/_3 AuCl_3$ 0,1 normal gab 0,0169; sonderbarerweise die in Bezug auf Leitfähigkeit konstant gebliebene Lösung von 0,001 normal 0,0197.

HCl_4Au 1,0 normal gab 0,0160; 0,01 normal 0,0159 bei 18°. $^1/_2 H_2PtCl_6$: 0,001 normal (hydrolysirte Lösung) bei 20° gab 0,0162; 0,0025 normal (nicht hydrolysirte Lösung) bei 20° 0,0156, bei 15° 0,0177; durch Lichthydrolyse auf doppelte Leitfähigkeit gebracht 0,0166 bei 14°; 0,01 normal (hydrolysirt) 0,0169; 0,1 normal 0,0166; 0,47 normal 0,0162, alle für 17°. 1,0 normal 0,0166, 2,6 normal 0,0186 für 21°.

$^1/_2 PtCl_4OH_2$: 1,0 normal frisch bis 0,023, hydrolysirt 0,0185; 0,1 normal 0,021 und 0,0188; 0,01 normal zwischen 0,020 und 0,0168; 0,001 normal 0,020 bis 0,016. Die Anwesenheit von H-Ionen wird durch diese Werthe der Temperaturkoeffizienten unzweifelhaft erwiesen.

Affinitätskonstanten. — Die Leitfähigkeit und Affinitätskonstante der salpetrigen Säure wurde von M. Schumann[1] durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Natriumnitrits und eines Gemisches von Natriumnitrit und Salzsäure, das nach der Formel



$$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$$

reagirt, ermittelt. Das Natriumnitrit ist bereits von Roczkowsky und Niementowsky gemessen, doch wiederholte Verf. mit sorgfältig gereinigtem Salz die Messungen und fand kleinere Werthe als jene, nämlich (25°):

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$	102,0	104,4	107,2	109,6	110,8	113,0.

Addirt man zu den μ-Werthen die von Ostwald als für Neutralsalze giltig angegebenen Zahlen von $\mu_\infty - \mu_v$, so erhält man für μ_∞ den Mittelwerth 115,5. Die Wanderungsgeschwindigkeit des $\overset{-}{N}O_2$-Ions ergiebt sich also zu $115,5 - 49 = 66,5$, woraus μ_∞ für salpetrige Säure $66,5 + 325 = 391,5$ folgt. Von den Leitfähigkeitswerthen des Gemisches $NaCl + HNO_2$ wurden die für $NaCl$ abgezogen und so ergab sich für HNO_2 (in konzentrirteren Lösungen war die Messung wegen Zersetzung des HNO_2 unmöglich):

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 532—33.

$v = 512$	1024	1536
$\mu = 151{,}2$	190,5	217,0
150,1	187,5,	

woraus sich im Mittel die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure zu $k = 0{,}00045$ berechnet.

C. A. West bestimmte die Affinitätskonstante des Azoimids[1] (Stickstoffwasserstoffsäure):

v	μ	$k = 0{,}01\,K$
10	5,38	0,0000198
100	15,98	0,0000180
1000	45,97	0,0000166.

Die Leitfähigkeitsmessung des Na-Salzes des Azoimids ergab sich zu[2]

$v = 10$	100	1000
$\mu = 94{,}9$	104,1	108,2.

Die Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring bestimmte W. A. Roth[3] durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° (Angaben nach Ω^{-1} cm^{-1}) und unter Benutzung der von Ostwald gegebenen Werthe für Λ_∞ für Säuren mit 18 Atomen im Molekül (Isophenylessigsäuren) = 377, für solche mit 22 Atomen Cycloheptencarbonsäuren) = 375.

	v	Λ	$K = 100\,k$
α-Isophenylessigsäure C_7H_7COOH .	75,67 — 908,0	19,49 — 63,38	0,00367
β-Isophenylessigsäure C_7H_7COOH .	104,4 — 417,8	23,9 — 46,4	0,00401
Δ_1-Cycloheptencarbonsäure $C_7H_{11}COOH$	282,1 — 928,3	17,14 — 33,0	0,000928
Δ_2-Cycloheptencarbonsäure $C_7H_{11}COOH$	63,78 — 472,4	14,79 — 39,91	0,00267

Die Arbeit über die Dissociationskonstanten sehr schwacher Säuren von J. Walker[4] ist im Wesentlichen desselben Inhalts wie die im vorigen Jahrbuch S. 98 besprochene von Walker und Cormack.

G. Confetti hat die Stärke einiger organischer Säuren ohne Carboxyl durch Leitfähigkeits- und Zuckerinversionsmessungen bestimmt,[5] um über den Einfluss der Substituirung gewisser anorganischer Gruppen etwas zu erfahren. Die Wasserstoffionenkonzentration ergab sich, auf Salzsäure als Einheit bezogen:

1) Proc. Chem. Soc. **16**. 74.
2) Journ. chem. Soc. **77**. 705—707.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 2032—2035.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 137—141.
5) Gaz. chim. **30**. II. 235—246.

Nitranilsäure $C_6(NO_2)O_2(OH)_2$	. . .	0,684
Bromanilsäure $C_6Br_2O_2(OH)_2$	. . .	0,322
Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$	. . . .	0,319.

Ferner fand sich aus Leitfähigkeitsmessungen der Dissociationsgrad α bei der Verdünnung v für

	v	α
Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2$	14	40 %
Rhodizonsäure $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$ . . .	55	6 „
Leukonsäure $C_5O_5 + 4H_2O$	16	10 „

Da die Säuren mehrbasisch sind und ihre Wasserstoffionen nicht gleichzeitig abspalten, war es nicht möglich, die Dissociationskonstanten zu bestimmen. Immerhin aber ergiebt sich, dass der Ersatz der zwei O_2-Radikale in der Rhodizonsäure durch NO_2, Cl oder Br die Dissociation erheblich vergrössert. In der Leukonsäure wird der Wasserstoff des addirten Wassers als Ion abgespalten, wie man es bei anorganischen Stoffen, wie SO_3, CO_2, NH_3, H_2PtCl_4O ja häufig antrifft, und ist die unvollkommene Reaktion im Sinne der Molekularaddition des Wassers wie beim Ammoniak die wahrscheinliche Ursache der Schwäche der Leukonsäure.

Konstitution organischer Körper. — In einer Arbeit: Zur Theorie der chemischen Katalyse sucht H. Euler[1] die Wirkung der H-Ionen auf die Esterzersetzung, die einer hydrolytischen Dissociation gleichkommt, durch folgende Ueberlegung zu erklären. Nach der grundlegenden Arbeit von Arrhenius[2] berechnet sich die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse $K_5 = \frac{[\text{Säure}][\text{Base}]}{\text{Salz}}$ aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$K_1\,[\text{Salz}] = [\text{Anion}]\,[\text{Kation}]$$
$$K_2\,[\text{Säure}] = [\text{Anion}]\,[\overset{+}{\text{H}}]$$
$$K_3\,[\text{Basis}] = [\text{Kation}]\,[\overset{-}{\text{OH}}]$$
$$K_4 = [\overset{+}{\text{H}}]\,[\overset{-}{\text{OH}}]$$

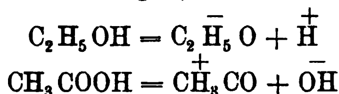
zu $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$; wird K_5 durch die Geschwindigkeitskoeffizienten

$$K_5 = \frac{k_5}{k_5'}$$

ausgedrückt, so wird durch Hinzufügung fremder $\overset{+}{\text{H}}$-Ionen, d. h. Säure, zwar nicht K_5 geändert, aber Zähler und Nenner, d. h. die Reaktions-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33.** 3202—3206.
2) Nernst, Theoret. Chemie. 3. Aufl. 1900, S. 483.

geschwindigkeiten. Verf. entwickelt nun diese Theorie für die Esterbildung, nimmt aber an, dass bei dieser Reaktion die Essigsäure als Base, der Alkohol als Säure fungirt, d. h. die Dissociationsgleichungen

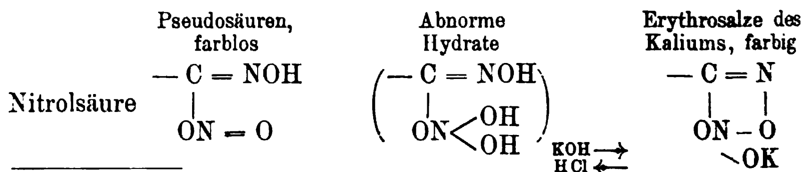


$$C_2H_5OH = C_2\overset{-}{H_5}O + \overset{+}{H}$$
$$CH_3COOH = \overset{+}{CH_3}CO + \overset{-}{OH}$$

und des Esters $CH_3COC_2H_5O = \overset{+}{CH_3}CO + C_2\overset{-}{H_5}O$

sind, eine Annahme, die doch wohl zu sehr von der üblichen Auffassung abweicht und einer gründlichen Prüfung bedarf, um für derartige Berechnungen benutzt werden zu können.

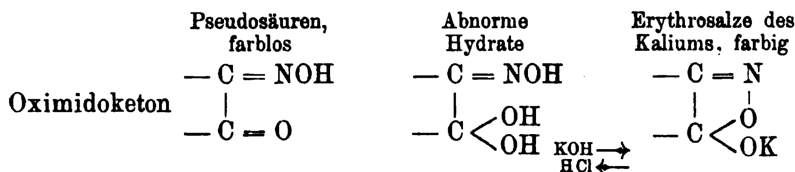
Einige farblose Säuren, wie Violursäure und andere ringförmige Oximidoketone, bilden stark gefärbte Alkalisalze. und zwar scheint die Färbung an das Vorhandensein der Gruppe CO·CNOH innerhalb eines Ringes gebunden zu sein. Ostwald und später Wagner[1] erklärten die Erscheinung dadurch, dass die Anionen der Säuren, wie z. B. beim Phenolphaleïn, gefärbt seien, was bei den stark dissociirten Salzen, nicht aber bei den fast undissociirten Säuren zur Geltung komme. Nun sind aber auch die festen Salze farbig. woraus J. Guinchard[2] schliesst, dass die Dissociation nicht die einzige Ursache der Färbung sei, sondern dass eine intramolekulare Umlagerung mit der Alkalisalzbildung gleichzeitig eintrete, nicht aber bei der Esterbildung, da die echten Ester der Säuren farblos sind. Diese Säuren sind also Pseudosäuren (vergl. Hantzsch[3]). Die Konstitutionsänderung verräth sich durch abnorme Veränderung der Leitfähigkeit und der Dissociationskonstanten, wie auch des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Der Uebergang bei den hier behandelten Säuren geschieht unmessbar schnell. Wahrscheinlich sind die beiden Formen die folgenden, zwischen denen ein hier und da beobachtetes „abnormes Hydrat“ steht; zum Vergleich ist die Umwandlung einer Nitrolsäure angegeben, bei der die Nitrogruppe analog der Kohlenoxydgruppe der Oximidoketone fungirt: das Hydrat ist bei Nitrolsäuren zwar nicht beobachtet, aber bei anderen Nitrokörpern nachgewiesen.



1) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**. 314 (1893).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 1723—1741 (1899).

3) Jahrb. **6**. 100.



Bei Zusatz von KOH geht die Reaktion von links nach rechts, bei darauf folgendem Zusatz von HCl unter Bildung von KCl und der Pseudosäure von rechts nach links vor sich.

Das abnorme Verhalten von Temperaturkoeffizient und Dissociationskonstante zeigt sich in folgenden Tabellen, in denen die sich nicht umlagernde Lävulinsäure zum Vergleich herangezogen ist.

Temperaturkoeffizienten (c) auf μ_0 bezogen; $c = \frac{\mu_t - \mu_0}{t\,\mu_0}$.

	Oximido-Oxazolon	Violursäure	Lävulinsäure
$c_{0-14,5^0}$	—	0,0456	0,0297
c_{0-25^0}	0,0742	0,0485	0,0283
$c_{0-35,5^0}$	0,1060	0,0516	0,0277
$c_{0-54,1^0}$	—	0,0555	0,0249

Dissociationskonstanten (100 k).

	Oximido-Oxazolon	Violursäure	Lävulinsäure
0° . . .	0,00080	0,00144	0,00211
25° . . .	0,00347	0,00273	0,00239
35,5°. . .	0,00586	0,00333	0,00229

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten $\left(\frac{dK}{dT}\right)$ berechnet R. Abegg[1] die Dissociationswärme der Violursäure (q) nach der van 't Hoff'schen Gleichung

$$q = -RT^2 \frac{dK}{KdT}$$

zu — 3700 Cal. und knüpft daran die Bemerkung, dass dieser grosse Werth eine Folge der der Dissociation vorhergehenden endothermischen Umlagerung ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Wasser, das eine noch viel grössere Dissociationswärme, nämlich — 13 000 Cal. hat, bei dem ja auch der Dissociation die Spaltung der Molekülaggregate $(H_2O)_n \rightarrow n\,H_2O$ vorhergehen muss.

Die Wichtigkeit der Harnsäure für die Physiologie und besonders für die Kenntnisse physiologischer Störungen im menschlichen Körper veranlasste W. His und T. Paul, eine grössere Arbeit: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 393 u. 394.

der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen zu unternehmen, von der die beiden ersten Abhandlungen: Die Löslichkeit der Harnsäure und ihre elektrolytische Dissociation in reinem Wasser[1] und Die vermeintliche Leichtlöslichkeit der Harnsäure in wässerigen Lösungen starker Säuren[2] erschienen sind. Die Löslichkeit ergab sich bedeutend kleiner als in der Litteratur angegeben: eine gesättigte Harnsäurelösung enthält 0,0253 g Harnsäure im Liter, d. h. ist 0,00015 normal, 1 Mol = 168,2 g Säure in 6640 Litern. Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben folgende Resultate. Die zur Berechnung der Dissociationskonstanten der Harnsäure erforderliche Wanderungsgeschwindigkeit des primären Harnsäureanions ($C_5H_3N_4O_3$-Ions) wurde aus der molekularen Leitfähigkeit des primären harnsauren Natriums und Kaliums bei grosser Verdünnung ermittelt. Diejenige des primären harnsauren Natriums bei $v = 2337$ betrug 63,6, des Kaliumsalzes 84,1 bei $v = 1256$, woraus sich nach Abzug der Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkalimetalle in guter Uebereinstimmung die Wanderungsgeschwindigkeit des Harnsäureanions bei unendlicher Verdünnung zu 21 ergiebt. Nach Ω^{-1} cm^{-1} Einheiten beträgt die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten Harnsäurelösung bei 18° (nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers, etwa 1×10^{-6}) 32,24, bei unendlicher Verdünnung 339. — Die Affinitätskonstante der Harnsäure ist bei 18° $K = 0,000151$. Die Säure ist in der gesättigten Lösung zu 9,5% in H-Ionen und $C_5H_3N_4O_3$-Ionen dissociirt, so dass im Liter 0,0000143 Mol. dissociirte und 0,0001363 Mol. undissociirte Moleküle vorhanden sind. Durch Wasser allein wird die Harnsäure nicht zersetzt, wohl aber durch Anwesenheit von Platinschwarz, und es sinkt dabei die Leitfähigkeit. Ist aber Harnsäure Bodenkörper, so löst es sich nach und die Leitfähigkeit steigt.

Die in der Litteratur verbreitete Ansicht, dass Harnsäure in Säurelösungen leichter löslich sei als in reinem Wasser, könnte nur durch basische Natur der Harnsäure, also durch Abspaltung von OH-Ionen erklärt werden. Die Untersuchungen der Verff., die bei Gegenwart der verschiedensten Säuren angestellt wurden, zeigten jedoch, dass die Ansicht falsch ist. Im Gegentheil wird die Löslichkeit durch Salzsäure und Schwefelsäure zurückgedrängt und zwar in quantitativer Uebereinstimmung mit dem Nernst'schen Gesetz der Löslichkeitsbeeinflussung.

---

1) Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**. 1—42; nach einem Referat von T. Paul, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 240—244.

2) Ib. **31**. 64—78; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 372—373.

Leitfähigkeitsmessungen.

Allgemeines. — Ueber die Verbesserungsvorschläge für Apparate zu Leitfähigkeitsmessungen s. S. 33.

Eine Methode zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrominstrumenten von J. Livingston, R. Morgan und W. L. Hildburgh[1] ist auf den S. 41 beschriebenen Gleichrichter von Wechselströmen nach Hildburgh basirt. Die schematische Fig. 30 zeigt die Versuchsanordnung. Der Wechselstrom kommt vom Induktorium J und geht durch die zu messende Widerstandszelle W oder durch den variablen Widerstand R_1, je nach der Stellung des Schlüssels S, zu dem Widerstand R_2 und von da zum Induktorium zurück. Von den Klemmen von R_2 zweigt sich ein Stromkreis ab, der den Gleichrichter H und ein empfindliches Amperemeter V enthält. R_1 wird so regulirt, dass der Ausschlag von V sich nicht ändert, ob der Wechselstrom durch R_1 oder W geht; es ist dann $R_1 = W$. Empfindlicher wird die Methode, wenn

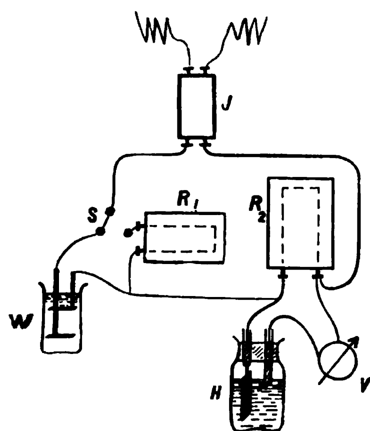


Fig. 30.

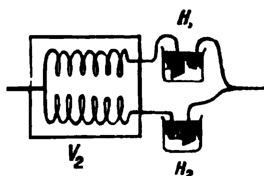


Fig. 31.

man als Strommesser ein Instrument mit zwei entgegengesetzten Windungen benutzt, deren jeder ein Gleichrichter so vorgeschaltet ist, dass die eine Phase nur durch die eine, die andere nur durch die andere Windung gehen kann, wie Fig. 31 zeigt. V_2 ist das Instrument, H_1 und H_2 sind die beiden Gleichrichter. Die Wirkungen der beiden Windungen auf die Nadel addiren sich, während bei gewöhnlichen Instrumenten nur die eine Phase wirksam ist.

Drei Neuerungen zu der Kohlrausch'schen Methode für Leitfähigkeitsmessungen beschreibt J. L. R. Morgan.[2] 1. Die Kohlrausch'sche Methode ist einfach und genau, so lange der Unterbrecher einen hohen, klaren Ton giebt und die Tonfärbung nicht veränderlich ist. Dies ist aber bei den gewöhnlichen Unterbrechern,

1) Journ. Am. Chem. Soc. **22**. 304—307.

2) Ib. **22**. 1—5.

sowohl bei denjenigen mit Neef'schem Hammer, als auch bei den Saitenunterbrechern oft nicht der Fall, da sich Feder wie Saite, wenn sie aus Stahl sind, leicht magnetisiren. Verf. hat einen neuen Saitenunterbrecher beschrieben, dessen Prinzip aus der schematischen Fig. 32 zu ersehen ist. *M* ist ein Hufeisenmagnet (von der Seite gesehen), dessen Pole mit Messingstücken bekleidet sind; zwischen ihnen, etwas über der Mitte liegend, schwingt die straff gezogene Messingsaite *AB*. An den Draht bei *A* und *B* sind amalgamirte Kupferstäbchen gelöthet, die mit ihrer Spitze in die mittels Schrauben höher oder niedriger stellbaren Quecksilbernäpfe A_1 und B_1 tauchen. Zur Erzeugung der Schwingungen wird der Elektromagnet durch eine Akkumulatorenbatterie *L* erregt,' und von derselben Batterie geht ein

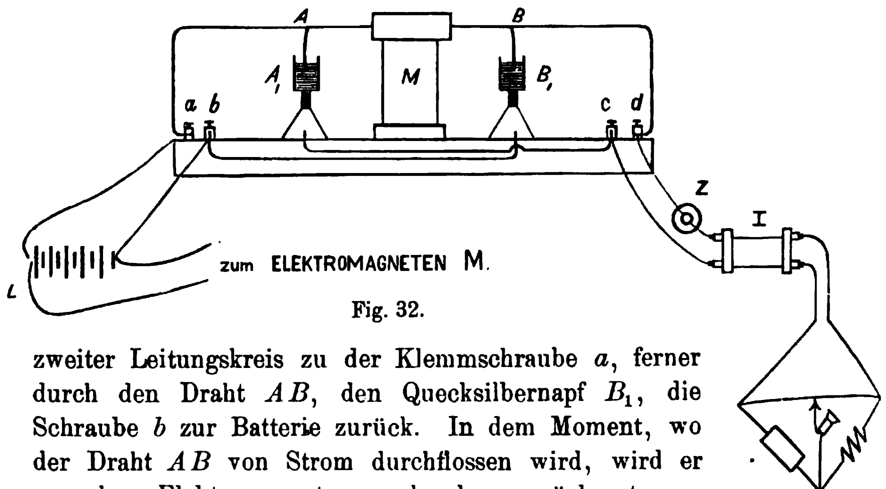


Fig. 32.

zweiter Leitungskreis zu der Klemmschraube *a*, ferner durch den Draht *AB*, den Quecksilbernapf B_1, die Schraube *b* zur Batterie zurück. In dem Moment, wo der Draht *AB* von Strom durchflossen wird, wird er von dem Elektromagneten nach oben zurückgestossen, der Kontakt bei B_1 öffnet sich, der Draht kehrt wieder in die alte Lage zurück, wird wieder abgestossen und geräth so in sehr schnelle Schwingungen. Durch diese Schwingungen wird nun ein zweiter, die Primärspule des Induktoriums *I* speisender Stromkreis der galvanischen Zelle *Z* unterbrochen, der von der Zelle durch das Induktorium, die Klemmschraube *c*, den Quecksilbernapf A_1 über *AB* und *d* führt. Die Sekundärspule des Induktoriums wird wie gewöhnlich zu den Enden des Brückendrahtes geführt. Der Unterbrecher soll einen sehr reinen, gleichmässigen Ton erzeugen und ist ganz unabhängig von den Vorgängen in der Messbrücke.

2. Um bei der Leitfähigkeitsmessung von Wasser und anderen Flüssigkeiten von sehr hohem Widerstand nicht an den äussersten Enden der Brückenwalze ablesen zu müssen, verlängert **Morgan** den Brückendraht durch Einschalten von Drahtspulen von verschiedenen

Längen, wodurch die Ablesung wieder mehr nach der Mitte der Brücke zu verschoben wird, ein nicht ganz neuer Gedanke.

3. Man pflegt gewöhnlich an dem Brückendraht so abzulesen, dass man den Schleifkontakt auf beiden Seiten des Minimums auf gleiche Tonstärke einstellt und die Mitte als das wahre Minimum annimmt. Da das Verschieben des Kontaktes aber gewisse Zeit erfordert, so ist Uebung erforderlich, die Tonstärke wiederzuerkennen. Verf. wendet deshalb zwei in geringer Entfernung von einander liegende Kontakte an, die kurz nach einander durch denselben Fingerdruck den Stromschluss bilden; es ist so sehr leicht zu entscheiden, ob beide gleiche Tonstärke erzeugen. Die Mitte zwischen beiden entspricht dem Minimum. Lässt sich die Entfernung zwischen beiden noch variiren, so kann man zehntel Millimeter noch bestimmen, und zwar ohne allzu grosse Uebung.

In einer Zusatzarbeit: Ein neuer Unterbrecher für die Kohlrausch-Ostwald'sche Leitfähigkeitsmethode, beschreibt Morgan[1] einen neuen Apparat, der gegenüber dem oben beschriebenen insofern vereinfacht ist, als die Akkumulatorenbatterie L nur zur Erregung des Elektromagneten dient, während der durch den Draht geleitete Strom der Zelle Z schon genügt, um die Unterbrechungen zu erzeugen. Einer der Quecksilbernäpfe A_1 oder B_1 kann also fortbleiben.

P. Massoulier hat die Leitfähigkeit nach der Kohlrausch'schen Methode und die innere Reibung nach der Methode von Poisenille von Kupfersulfat in Wasser-Glyceringemischen gemessen und diese beiden Grössen verglichen.[2] Bei einer Lösung von einem Molekül Kupfersulfat in 40 l wurde erst $^1/_8$, dann $^2/_8$ des Wassers durch Glycerin ersetzt. Es fand sich bei 0°:

	Widerstand	Innere Reibung
Ohne Glycerin	100	100
$^1/_8$ „	140	153
$^2/_8$ „	205	243

Für 15° und 1 Mol $CuSO_4$ in 15 l:

	Widerstand	Innere Reibung
Ohne Glycerin	100	100
$^1/_{48}$ „	104	105
$^1/_{24}$ „	111	114
$^1/_{12}$ „	126	132
$^1/_6$ „	161	160
$^1/_8$ „	289	298

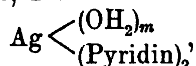
1) Journ. Am. Chem. Soc. 22. 26—28.

2) Comptes rendus 130. 773—775.

Die Proportionalität zeigt sich bei 15° besser als bei 0°. Da aber die Leitfähigkeit nicht nur von der inneren Reibung, sondern auch von der Ionisation abhängt, so wäre es wünschenswerth, letztere für Wasser-Glycerinmischungen zu ermitteln. Dieselben eignen sich besonders für derartige Vergleiche, da durch geringen Glycerinzusatz eine grosse Veränderung der Leitfähigkeit wie der Reibung hervorgebracht wird.

In einer Arbeit: Ueber den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten benutzt A. Hantzsch[1] den Abfall der Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten zur Entscheidung der Frage, ob beide in Lösung neben einander existiren, ohne sich zu verbinden, oder ob in der Lösung eine Verbindung der beiden stattfindet. Die allgemeinen Betrachtungen des Verf. bieten nichts Neues: Wird durch den Zusatz des Nichtelektrolyten die Leitfähigkeit der Lösung nur wenig herabgedrückt, so beruht dies wahrscheinlich auf einer Aenderung des Lösungsmittels, und damit der Dissociation des Elektrolyten. Ist die Leitfähigkeitsverminderung aber sehr stark, so kann man entweder annehmen, dass neue Salze sich bilden, die sehr viel weniger dissociirt sind, als der Elektrolyt ohne diese Anlagerung, oder dass die Anlagerung an ein Ion des Elektrolyten geschieht, wodurch die Wanderungsgeschwindigkeit desselben erheblich verringert wird. Beides kommt z. B. bei der Mischung von Pyridin zu einer $AgNO_3$-Lösung dem Verschwinden von Ag-Ionen gleich, im ersteren Falle, indem sich $AgNO_3 2C_5H_5N$ bildet, im zweiten Falle, indem das Silberion zu einem komplexen Ion umgewandelt wird. Verf. hält das letztere für das Wahrscheinliche. Weniger plausibel erscheint die Annahme des Verf., dass jede Dissociation mit einer Addition des Lösungsmittels verbunden ist, dass man es also nicht mit $\overset{+}{Ag}$- oder $\overset{++}{Ca}$-Ionen, sondern mit $Ag(\overset{+}{H_2}O)_n$- und $Ca(\overset{++}{H_2}O)_m$-Ionen zu thun hat.

Verf. nimmt an, dass eine gewisse Anzahl Moleküle des Nichtelektrolyten addirt werden, z. B.



$$Ag\begin{matrix}\diagup(OH_2)_m\\ \diagdown(Pyridin)_2\end{matrix},$$

so dass ein Theil $(n - m)$ Moleküle des Hydratationswassers durch 2 Moleküle Pyridin ersetzt wird, wodurch die Beweglichkeit des Kations abnimmt. Alkali- und Erdalkalimetalle sträuben sich, Wasser abzugeben, bilden also nicht leicht pyridinhaltige Komplexe, was Verf. mit der grossen Affinität dieser Metalle zu Sauerstoff zu erklären

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 332—340.

sucht; (wegen dieser grossen Affinität muss man auch, was Verf. als Erläuterung anführt, Kaliumcyanat nicht KNCO, sondern NC · OK, Diazobenzolkalium nicht C_6H_5NKNO, sondern $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK$ schreiben). Die Versuchsresultate des Verf. lassen sich nach Ansicht des Ref. mindestens ebenso gut durch Betrachtungen vom Standpunkte der Abegg-Bodländer'schen Elektroaffinitätstheorie erklären. Folgende Tabelle enthält den Rückgang der Leitfähigkeit $\Delta\mu$, den ein Salz S in $\frac{1}{20}$ normaler Lösung durch Zusatz von m Mol des Nichtelektrolyten N bei 25° erleidet.

S	m	N	$\Delta\mu$
NaCl	4—160	Harnstoff	0,9—3,0%
KCl	2—8	"	1,0—1,1
"	4 u. 8	Thioharnstoff	1,0 u. 1,1
"	4—10	Aethylalkohol	1,4—7,8
$CaCl_2$	4	"	2,4
"	2 u. 4	Methylalkohol	0,4 u. 0,8
HCl	4; 8; 10	Aethylalkohol	0,5; 4,2; 6,3
NaOH	4 u. 8	"	3,0 u. 6,2
KCl	4 u. 8	Aethyläther	4,1 u. 8,2
"	4 u. 8	Aceton	4,6 u. 6,2
"	4	Urethan	4,8
"	4	Pyridin	5,2
"	4	Mannit	9,2
$AgNO_3$	4 u. 10	Harnstoff	2,0 u. 3,2
"	4	Urethan	6,5
"	2 u. 4	Aethylalkohol	10,9 u. 11,7
"	4	Mannit	9,0
"	2	Harnstoff	30,4
"	4	"	34,3
"	8	"	39,1
"	20	"	45,3
"	4	Thioharnstoff	28,6
NH_4Cl	1	NH_4OH	3,05
"	2	"	— 2,6
"	4	"	— 4,8
$CaCl_2$	1	"	+ 1,8
"	2	"	— 3,6
$AgNO_3$	2	"	+ 2,8
"	4	"	— 1,45
"	10	"	— 6,0
"	20	"	— 9,4

In der Silber-Ammoniaklösung scheinen also die komplexen Ionen, die sicher vorhanden sind, etwa dieselbe Beweglichkeit zu haben wie die der einfachen Silbernitratlösung. Doch wächst die

Leitfähigkeit des komplexen Salzes viel stärker mit der Verdünnung als die des Silbernitrates:

	V_{20}	V_{640}
$AgNO_3$ allein bei 25°	109,3	121,3
$AgNO_3 + 2NH_3$ „	106,2	144,2.

Betreffs der Leitfähigkeit von Gemischen veröffentlichten J. G. Mac Gregor und J. H. Archibald[1] noch einmal den Inhalt ihrer vor drei Jahren erschienenen Arbeit.[2]

Den Widerstand strömender Elektrolyte, und zwar von KOH, HCl, H_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $KClO_3$ hat auch J. Nabl[3] untersucht, hat aber keine Spur der von Bosi[4] gefundenen Erscheinung entdecken können, obgleich er die Versuchsanordnung von Bosi mit aller Sorgfalt wiederholt hat. Vgl. auch Hall[5] und Amerio.[6]

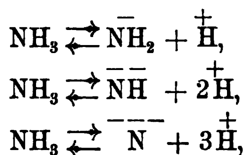
Spezielle Leitfähigkeitsmessungen reiner Substanzen. — Wasser. E. van der Ven.[7] Aendert man Elektrodenentfernung und E.M.K. so, dass die Stromdichte konstant bleibt, so nimmt für geringe Stromdichten die spezif. Leitfähigkeit des Wassers mit der Schichtdicke zu. Bei konstanter Elektrodenentfernung und E. M. K. ändert sich die Stromstärke mit der Zeit, wächst bei grösserer Stromdichte (über 0,00015 Amp./cm²), bei niederer Stromdichte nimmt sie ab. Verf. sucht den Grund dieser Aenderung in der Aenderung der Leitfähigkeit des Wassers, hervorgerufen durch Sättigungserscheinungen der gelösten Gase, während man wohl zum grossen Theil auch die Polarisationsänderungen durch Diffusion der Gase von und zu den Elektroden, in den Elektroden etc. hierfür wird verantwortlich machen müssen.

Ammoniak, flüssig. C. Frenzel.[8] Die bisher gefundenen Werthe der Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks sind zu hoch, was auf mangelhafte Reinheit zurückzuführen ist. (Goodwin fand 1,4 und $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ bei —29,5 resp. 13° C., 500mal so wenig als Cady.) Verf. fand an sehr sorgfältig gereinigtem Material $1{,}33 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei —79,3° und $1{,}47 \cdot 10^{-7}$ bei —73,6°, also etwa 800mal kleiner als Goodwin, 4mal so gross als Wasser. Wahrscheinlich sind dies

1) Elektrochem. Zeitschr. **7.** 16—23.
2) Jahrb. **5.** 81.
3) Wiener Anz. **1899.** 356—357.
4) Jahrb. **4.** 57.
5) Ib. **5.** 47.
6) Ib. **6.** 110.
7) Arch. Mus. Teyl. (2) **7.** II. 26; Beibl. zu Wied. Ann. **25.** 138.
8) Zeitschr. f. Elektroch. **6.** 477—480, 485—489, 493—500.

aber noch keine Endwerthe. Geringe Spuren Wassers erhöhen die Leitfähigkeit erheblich, z. B. stieg dieselbe durch Zusatz von 2,8 mg H_2O von 3,55 auf $20 \cdot 10^{-7}$ bei -60°. Der Temperaturkoeffizient wurde zu 1,9% gefunden, ein dem des Wassers (5,8%) gegenüber niedriger Werth, der auf kleine Dissociationswärme schliessen lässt. Durch Verunreinigungen wird der Temperaturkoeffizient wie beim Wasser stark herabgedrückt.

Die eigene Leitfähigkeit kann nur durch Autodissociation erklärt werden, entweder nach der Formel $N_2H_6 = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{NH_2}$ oder wahrscheinlicher nach den Formeln



$$NH_3 \rightleftarrows \overset{-}{NH_2} + \overset{+}{H},$$
$$NH_3 \rightleftarrows \overset{--}{NH} + 2\overset{+}{H},$$
$$NH_3 \rightleftarrows \overset{---}{N} + 3\overset{+}{H},$$

was mit der durch die Bildung von Salzen des Typus NH_2Me und NMe_3 (allerdings giebt es keine des Typus $NHMe_2$) gekennzeichneten dreibasischen Natur des Ammoniaks zusammenhängt. Messungen der Zersetzungsspannungen ergaben denn auch drei kathodische Zersetzungspunkte (s. S. 227), die immer wiederkehrten, welches Salz auch in dem Ammoniak gelöst war, natürlich neben dem dem Kation des gelösten Salzes entsprechenden Zersetzungspunkte. Wegen der Einzelheiten müssen wir auf die ja leicht zugängliche Originalarbeit verweisen.

Leitfähigkeitsmessungen wässeriger Lösungen. — Alkalichloride, -nitrate und -jodate. F. Kohlrausch und M. E. Maltby (Das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkalichloriden und -nitraten[1]), F. Kohlrausch (Ueber das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen[2]). Diese Arbeiten schliessen sich der im vorigen Jahrbuch[3] besprochenen an. Die zweite Arbeit ist eine Zusammenstellung und theoretische Verwerthung der Resultate der ersteren, unter Hinzufügung der Messungsergebnisse an Jodaten. Der Reichsanstaltsbericht enthält eine klassische Zusammenstellung der Vorsichtsmaassregeln und Vorschriften, die bei derartigen Messungen zu beobachten sind. Da aber die wesentlichsten

1) Wissensch. Abh. d. Physik. Techn. Reichsanstalt **3**. 155—227.
2) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **44**. 1—7.
3) Jahrb. **6**. 118.

Ergebnisse derselben in der zweiten Arbeit und dem Referat von R. Abegg (s. Anm. 2, S. 137) enthalten und deshalb leicht zugänglich sind, mag eine Inhaltsangabe genügen. 1. Kritisches, behandelt die Fehlerquellen der Messungen. 2. Aufgabe zur Auffindung der Gesetze, denen die Elektrolyte gehorchen, erfordert eine besonders grosse Genauigkeit. 3. Einheiten vergl. Jahrbuch **5.** 34. 4. Experimentelle Grundlagen. Widerstandszellen. 5. Der Rheostat. 6. Kondensator. Papierkondensator[1] wurde in Nebenschluss geschaltet. Isolationswiderstand desselben mindestens 10^{10} Ohm. 7. Zuleitungswiderstand. In Rechnung zu setzen. 8. Widerstandsmessung. Da bei Wasser $\pm$ 0,001, bei wässerigen Lösungen $\pm$ 0,0001 Genauigkeit erstrebt wurde, wurde dem Brückendraht ein $4^1/_2$ facher Widerstand beiderseitig vorgeschaltet. Ballastwiderstand vor dem Induktorium, schwacher Ton des Telephons. Vorschriften über Vermeidung der Unsymmetrie des Telephons und der Kontaktunsauberkeiten am Brückendraht. 9. Ausgleichung kleiner Fehler. 10. Ein neues Widerstandsgefäss für verdünnte Lösungen (Fig. 33), bezeichnet mit R_{12}. 11. Seine Kapazität. 12. Polarisation der Elektroden. Theorie derselben und Berechnung der wahren Kapazität von R_{12}. 13. Zeitliche Aenderungen der Kapazität von R_{12}. 14. Abhängigkeit von der Füllung. Höhe der Füllung ist von messbarem Einfluss. In dem Apparat R_{12} war bei 500 ccm die Kapazität 0,98979, bei 477 ccm 0,99003, bei 520 ccm 0,98966. 15. Thermometer aus Jenaer Borosilikatglas; Korrektionstabelle. 16. Messflasche. 17. Die Lösungen von 0,1—1,0 normal. Aufbewahrung und Kontrolle der einzelnen Lösungen. 18. Pipetten.



Fig. 33.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **56.** 182 (1895).

Kontrolle und Gebrauch. 19. Berechnung der Konzentration, Korrektion wegen Kontraktion etc. 20. 21. Wasser. Das von Kahlbaum bezogene Wasser hatte eine Leitfähigkeit von durchschnittlich $0,96 \cdot 10^{-6}$ bei 18° (Ω^{-1} cm^{-1}). Reines Wasser hat nach Kohlrausch und Heydweiller $0,04 \cdot 10^{-6}$. 22. Die Ursache der grösseren Leitfähigkeit des Kahlbaum'schen Wassers beruht zu $^2/_3$ wahrscheinlich auf Kohlensäuregehalt. 23. Unter dieser Annahme berechnet sich der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des Wassers zu 0,0258,[1] gefunden wurde 0,0262. 24. Temperaturkoeffizient von Lösungen. 25. Leitvermögen stärkerer Lösungen. 26. Leitvermögen verdünnter Lösungen. 27. Vergleich der Originallösungen mit den Pipettenlösungen. 28. Einige noch stärkere Verdünnungen. 29. Abrundung der Konzentrationen. 30. Schlussworte. 31. Vergleich mit älteren Beobachtungen. 32. Ionenbeweglichkeiten, additiv berechnet. 33. Dieselben unter Annahme konstanter Wanderungsverhältnisse. 34. Aequivalentleitfähigkeit und Quadratwurzel aus der Konzentration. 35. Grenzwerthe für unendliche Verdünnung. 36. Dieselben nach der Rudolphi- und van 't Hoff'schen Formel. 37. Dieselben; Schlussworte. 38. Das allgemeine Verhalten der sechs Salze. Die Kapitel 24 bis 37 sind in der zweiten Arbeit mit einigen Verbesserungen und Erweiterungen in kurzer Form zusammengefasst, und zwar in folgender Weise:[2]

Die Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$ fanden sich in den 0,01-normalen Lösungen zu

KCl	NaCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0,0216	0,0227	0,0230	0,0211	0,0219	0,0223

und ergeben ein additives Schema, indem $Cl - NO_3 = 0,0007$, $Na - K = 0,0010$, $Li - K = 0,0013$ ist. Aus den unten tabellirten Messungsergebnissen lassen sich für die Ionenbeweglichkeiten nach zwei Annahmen Werthe berechnen, 1. dass für jede Verdünnung die Additivität gilt, die bei unendlicher Verdünnung das Kohlrausch'sche Gesetz darstellt, 2. dass das Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeiten für alle Konzentrationen dasselbe bleibt (wobei $K : Cl = 0,497 : 0,503$ der Berechnung zu Grunde gelegt wurde), so dass die Ueberführungszahl von Cl in KCl = 0,5030, in NaCl = 0,6003, in

1) Kohlrausch und Knox.

2) Nach einem Referat von R. Abegg, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 527, mit seiner gütigen Erlaubniss benutzt.

$LiCl = 0{,}6614$ und NO_3 in $KNO_3 = 0{,}4890$, in $NaNO_3 = 0{,}5868$, in $LiNO_3 = 0{,}6488$.

Die Berechnungen zeigen, dass beide Annahmen für verdünntere Lösungen als 0,002 normal gut brauchbar sind, während bei höheren Konzentrationen die Abweichungen von den Beobachtungen merklich werden. Die nach der van 't Hoff'schen Verdünnungsformel extrapolirten Werthe Λ_0 für unendliche Verdünnung ergeben folgende Ionenbeweglichkeiten l_0:

	K	Na	Li	Cl	NO_3	JO_3	
$l_0 =$	64,58	43,52	33,47	65,37	61,77	—	(v. 't H.)
	64,67	43,55	33,44	65,44	61,78	33,87	(F. K.)

Für Na ist $\frac{1}{l_0}$, d. h. der Reibungswiderstand, nahe das arithmetische Mittel der Grössen für K und Li.

Betrachtet man die Leitfähigkeit als proportionales Maass des Dissociationsgrades, so ergiebt sich, dass die oft ausgesprochene Annahme nicht zutrifft, dass bei gleicher Verdünnung die analog konstituirten Salze gleich stark dissociirt sind.

Nach Hinzuziehung der entsprechenden Untersuchungen der Jodate ergab die Berechnung, dass weder die Ostwald'sche, noch die Rudolphi'sche oder van 't Hoff'sche Verdünnungsfunktion den beobachteten Gang der Leitfähigkeiten Λ genügend darstellt, dagegen liefert die Einführung eines für jedes Salz aus den Beobachtungen besonders zu berechnenden Exponenten p der Leitfähigkeit in der Formel

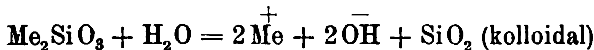
$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{1/2}$$

einen vollkommenen Anschluss auf weniger als 0,1 % für 0,0001 bis 0,1 normal. c bedeutet eine Konstante und m die Konzentration in Mol/l. Die Werthe für Λ_0 fallen nach dieser Formel nur sehr wenig verschieden von den nach der van 't Hoff'schen berechneten aus, und ebenso die l_0-Werthe, die in der obigen Tabelle für l_0 unter den ersteren mitgetheilt sind. Die Tabelle mit den endgültigen Versuchsergebnissen für Λ bei 18° ist nebenstehend (S. 139) angegeben.

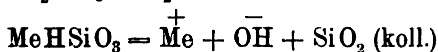
Die Konstante A ist $= c \cdot \Lambda_0^p$, so dass $\Lambda_0 - \Lambda = A \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^p \cdot \sqrt{m}$, und die Konstante $B = c \cdot \Lambda_0^{p-1}$, wodurch $\frac{1 - \Lambda/\Lambda_0}{(\Lambda/\Lambda_0)^p} = B \cdot \sqrt{m}$, oder, wenn Λ/Λ_0 als Dissociationsgrad mit a bezeichnet wird, so ist $\frac{1 - a}{a^p} = B \cdot \sqrt{m}$.

m Gramm-Aequ. / Liter	KCl	NaCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	KJO_3	$NaJO_3$	$LiJO_3$
0,0001	129,07	108,10	98,14	125,50	104,55	94,46	97,64	76,69	66,66
0,0002	128,77	107,82	97,85	125,18	104,19	94,15	97,34	76,44	66,43
0,0005	128,11	107,18	97,19	124,44	103,53	93,52	96,72	75,83	65,87
0,001	127,34	106,49	96,52	123,65	102,85	92,87	96,04	75,19	65,27
0,002	126,31	105,55	95,62	122,60	101,89	91,97	95,04	74,30	64,43
(0,004)	—	—	—	—	—	—	93,70	73,08	—
0,005	124,41	103,78	93,92	120,47	100,06	90,33	93,19	72,62	62,89
0,01	122,43	101,95	92,14	118,19	98,16	88,61	91,24	70,86	61,23
0.02	119,96	99,62	89,91	115,21	95,66	86,41	88,64	68,56	59,05
0,05	115,75	95,71	86,12	109,86	91,43	82,72	84,06	64,43	55,26
0,1	112,03	92,02	82,42	104,79	87,24	79,19	79,67	60,46	51,50
0,2	107,96	87,73	77,93	98,74	82,28	75,01	74,34	55,45	46,88
0,5	102,41	80,94	70,71	89,24	74,05	67,98	—	—	38,98
1	98,27	74,35	63,36	80,46	65.86	60,77	—	—	31,21
$\Lambda_0 =$	130,10	108,99	98,88	126,50	105,33	95,18	98,49	77,42	67,36
$p =$	3,280	2,649	2,265	1,640	1,944	2,322	1,458	1,285	1,183
$100 \cdot c =$	0,010870	0,3367	2,3820	33,290	9,628	1,9700	100,76	275,0	471,7
$A =$	93.54	84,00	78,68	93,26	82.30	77,49	81,22	73,53	68,65
$B =$	0,7190	0,7707	0,7957	0,7372	0,7814	0,8142	0,8247	0,9498	1,0192

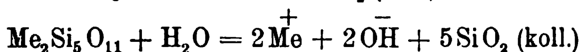
Kohlrausch hat 1893 die Leitfähigkeit der Alkalisilikate in wässeriger Lösung gemessen und gefunden, dass dieselbe mit wachsender Verdünnung so abnorm wächst, dass man auf Spaltung in Kieselsäure und Natronlauge schliessen muss, wodurch dann die Leitfähigkeit wegen der grossen Beweglichkeit des OH-Ions stark wachsen muss. L. Kahlenberg und A. T. Lincoln[1] haben, um die Konstitution der Alkalisilikate völlig sicherzustellen, die Leitfähigkeitsmessungen wiederholt und sie mit den Gefrierpunktserniedrigungen verglichen, welch letztere nur durch die Menge des undissociirten Salzes und die Alkalilauge beeinflusst wird, da die kolloidal gelöste Kieselsäure keine erhebliche Gefrierpunktserniedrigung hervorbringt. Die Hydrolyse nach den Formeln



$$Me_2SiO_3 + H_2O = 2\overset{+}{Me} + 2\overset{-}{OH} + SiO_2 \text{ (kolloidal)}$$



$$MeHSiO_3 = \overset{+}{Me} + \overset{-}{OH} + SiO_2 \text{ (koll.)}$$



$$Me_2Si_5O_{11} + H_2O = 2\overset{+}{Me} + 2\overset{-}{OH} + 5SiO_2 \text{ (koll.)}$$

ergab sich aus den Gefrierpunktsmessungen für die Verdünnung v:

---

1) Journ. of physic. Chem. 2. 77—90 (1898).

	v	Hydrolyse
Na_2SiO_3	8	64,8 %
„	48	nahe 100 „
$NaHSiO_3$	8	40,7 „
„	48	nahe 100 „
$Na_2Si_5O_{11}$	32	67,3 „
„	128	nahe 100 „
K_2SiO_3	8	66,9 „
„	48	nahe 100 „
$KHSiO_3$	8	39 „
„	48	nahe 100 „
Li_2SiO_3	32	95,5 „
„	48	nahe 100 „
$Li_2Si_5O_{11}$	32	67,7 „
„	128	nahe 100 „

Auch Rubidium- und Caesiumsilicat verhalten sich ähnlich wie die andern. — Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben für die äquivalente Leitfähigkeit in alten Einheiten (die Leitfähigkeit des Wassers wurde abgezogen):

v	Na_2SiO_3	$NaHSiO_3$	$Na_2Si_5O_{11}$	K_2SiO_3	$KHSiO_3$	Li_2SiO_3	$Li_2Si_5O_{11}$
8	105,3	72,4	—	—	87,3	—	—
16	112,0	78,8	—	130,9	110,3	—	—
32	117,8	84,9	73,0	176,4	117,6	125,0	55,4
64	115,0	90,1	79,9	182,6	126,2	126,0	61,6
128	119,5	103,7	87,3	185,5	133,4	129,2	67,5
256	95,7	114,2	93,1	187,1	141,7	130,2	72,6
512	91,8	133,1	101,1	191,8	155,9	138,5	78,9
1024	104,8	148,5	113,3	182,5	175,6	145,2	90,6

Dass die Werthe für einige Salze ein Maximum passiren, ist den Verunreinigungen des Wassers zuzuschreiben. Vergleicht man aber die Werthe mit den Leitfähigkeiten der Alkalihydroxyde, so erkennt man, dass sie sich denselben bei wachsender Verdünnung immer mehr nähern, sie jedoch nicht erreichen, was Verff. auf die verzögernde Wirkung der kolloidal gelösten Kieselsäure schieben (vergl. jedoch Levi S. 107). Ref. kann sich den Schlüssen der Verff. aus diesen Messungen (völlige Hydrolyse bei $v = 48$ resp. 128) nicht anschliessen, auch scheinen ihm die Zahlen zum Theil, z. B. für Na_2SiO_3 nicht einwandsfrei genug, um derartige Schlüsse zu ziehen.

Wässerige Ammoniaklösungen. F. Goldschmidt.[1] Dehnt man die Leitfähigkeitsmessungen an Ammoniakwasser auf grössere

1) Physik. Zeitschr. 1. 287—289.

Konzentrationen aus, so findet man, dass diese Base nur bei geringen Konzentrationen dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz gehorcht, während bei höheren Konzentrationen der Werth der Ostwald'schen Funktion $\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)v}$ rapid fällt, anstatt konstant zu bleiben. Folgende Tabelle enthält die Molekularkonzentrationen pro Liter ($1000\,\eta$), die spezifischen Leitfähigkeiten bei 25° ($\varkappa$) und die Werthe der Verdünnungskonstanten ($K \cdot 10^6$), letztere aus dem von Bredig angegebenen, auf reciproke Ohmeinheiten umgerechneten Werthe für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\left(= \frac{252}{\Omega}\right)$ berechnet.

$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$	$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$
0,0109	1,220	22,4	1,081	10,57	16,3
0,0219	1,730	22,2	1,586	11,77	13,8
0,0553	2,718	21,5	2,190	12,70	11,6
0,1107	3,843	21,4	2,955	12,96	9,0
0,3148	6,339	20,3	3,521	12,91	7,46
0,541	7,882	19,1	4,720	12,18	4,96
0,666	8,776	18,3	7,930	8,703	1,51
0,817	9,510	17,6	9,204	7,910	1,07
0,935	10,02	17,0	12,89	4,323	0,23

Die maximale Leitfähigkeit liegt bei etwa 3 bis 3,5fach normal. Eine 13fach normale Lösung leitet etwa ebenso wie eine 0,2fach normale. Ein Versuch, diese Abweichung vom Ostwald'schen Gesetz durch Komplexbildung, d. i. durch Addition von NH_3- an die $\overset{+}{NH_4}$-Ionen zu erklären, scheiterte insofern, als kryoskopische Messungen an reinen Ammoniaklösungen, sowie an Gemischen von Ammoniak und Chlorammonium kein zu grosses Molekulargewicht ergaben. Verf. stellt weitere Untersuchungen in Aussicht zur Prüfung der Hypothese, dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit der Konzentration abnimmt, so, dass bis zu einer gewissen Konzentration die Zunahme der Ionen das retardirende Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeiten überwiegt, von da ab jedoch letzteres in den Vordergrund tritt. Eine 1,09 normale Lösung Ammoniak hat eine innere Reibung von 1,031, Wasser gleich 1 gesetzt, eine 7,93-normale eine solche von 1,27. Der Werth, dem sich die Konstante asymptotisch nähert, ist $19{,}3 \cdot 10^{-6}$, übereinstimmend mit den Berechnungen von Hantzsch, wenn man den aus den Kohlrausch-Holborn'schen Beweglichkeitstabellen berechneten Werth 271 für μ_∞ annimmt.

Kaliumchlorid, Baryumchlorid, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Kaliumpermanganat, Ferrocyankalium, Kaliumchromat. W. C. D. Wetham.[1] Es wurden die Dissociationsgrade der Salze für 0° aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und in Kurven und Tabellen mitgetheilt.

Natriumtrimetaphosphat $Na_3(PO_3)_3 6H_2O$. G. von Knorre und A. Wiesler[2]:

$v =$ 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda =$ 48,5	57,9	65,7	73,9	83,6	89,5	97,9	105,9	109,5	118,7	123,4.

(Wahrscheinlich Quecksilbereinheit. Temperatur?) Da $v_{1024} - v_{32}$ = 33,9 ist, ist Trimetaphosphorsäure wahrscheinlich eine dreibasische Säure.

Uebermangansäure. H. N. Morse und J. C. Olsen.[3] Verff. fanden in Uebereinstimmung mit Lovén bei 25°:

$v =$ 16	32	64	128	256	512	1024
$\mu =$ 352,3	361,2	371,6	375,0	376,7	376,6	377,3.

Fluorsilber. Abegg und Immerwahr.[4] Einheit Ω^{-1} cm^{-1}, Genauigkeit ± 0,5 %, Leitfähigkeit des Wassers zu 7×10^{-6} abgezogen, Temperatur 18°.

1000 η	Λ_{18}	100 α
1,21	0,0539	53
0,516	0,0662	65
0,121	0,0812	80
0,0516	0,0875	86
0,0121	0,0955	94
0,00516	0,1020	—
0,00121	0,1140	—
0,000516	0,1305	—
∞	0,1016 (ber.)	—

Bei Konzentrationen unter 0,0121 normal scheint Hydrolyse einzutreten (vergl. S. 109).

Alkalichloride und Salzsäure. J. Barnes.[5] In folgender Tabelle sind die Konzentrationen in Mol pro Liter (1000 η) und die Molekularleitfähigkeiten $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ in Ohm^{-1} cm^{-1} ausgedrückt. α ist

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 344—352.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**. 285.
3) Amer. Chem. Journ. **23**. 431—443.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 142—144.
5) Transact. of the Nov. Scot. Inst. of Science **10**. 139—161.

der Dissociationsgrad bei 0°, δ die Gefrierpunktserniedrigung und M die Molekularerniedrigung.

Salz	1000 η	Δ	α	δ	M
KCl. . . .	0	833	—	—	—
	0,03	758	0,910	0,1060	1,85
	0,05	743	0,892	0,1752	1,85
	0,08	729	0,875	0,2776	1,85
	0,1	718,3	0,862	0,3458	1,86
	0,2	692,5	0,832	0,6795	1,86
	0,3	681,7	0,819	1,0171	1,86
	0,4	670	0,804	1,3487	1,87
NaCl . . .	0	682	—	—	—
	0,03	611,3	0,896	0,1072	1,89
	0,05	598,4	0,877	0,1768	1,88
	0,08	585,4	0,860	0,2824	1,90
	0,1	580,3	0,850	0,3515	1,90
	0,2	556	0,815	0,6885	1,90
	0,3	536,7	0,787	1,0292	1,92
	0,4	522,2	0,765	1,3646	1,93
HCl. . . .	0	2638	—	—	—
	0,03	2548	0,966	0,1078	1,83
	0,05	2522	0,956	0,1786	1,83
	0,08	2486	0,942	0,2835	1,83
	0,1	2461	0,933	0,3552	1,84
	0,2	2401	0,910	0,7138	1,87
	0,3	2369	0,898	—	—
	0,4	2334	0,884	1,4553	1,93

Zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen. P. Walden.[1] Verf. hat vor längerer Zeit einige Cyandoppelsalze dargestellt und jetzt die Leitfähigkeiten derselben gemessen, um die Frage zu entscheiden, ob er es mit Molekular- oder mit Atomverbindungen zu thun habe. Es zeigte sich, dass die Natrium- resp. Kaliumsalze sämmtlicher in folgender Tabelle stehenden Säuren dem Ostwald'schen Valenzgesetz gehorchen. Die Tabelle enthält die Werthe für $\mu_{1024} - \mu_{32}$ (Δ) und die Wanderungsgeschwindigkeiten für die Anionen, berechnet aus der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung mit dem Werthe für K = 70,6 und Na = 49,2:

	Δ	Wand.-Geschw.
Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$	12,3	47,9
Kaliumquecksilbercyanid $^1/_2K_2Hg(CN)_4$ . . .	21,7	70,2
Kaliumzinkcyanid $^1/_2K_2Zn(CN)_4$	14,9	67,8

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**. 372—377.

	Δ	Wand.-Geschw.
Kaliumcadmiumcyanid $^1/_2 K_2Cd(CN)_4$	15,1	60,5
Nitroprussidnatrium $^1/_2 [Na_2Fe(CN)_5NO + 2H_2O]$	17,2	66,1
Kaliumnickelcyanür $^1/_2 [K_2Ni(CN)_4 + H_2O]$ . .	20,4	82
Kaliumplatinsulfocyanid $^1/_2 K_2Pt(CNS)_6$ . . .	17,2	53,4
Kaliumkobalticyanid $^1/_3 K_3Co(CN)_6$	29,9	88,8.

Verf. bemerkt zu der Schumann'schen Arbeit über Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak, dass er tertiäre und sekundäre Amine untersucht und gefunden habe, dass auch tertiäre Basen $N \begin{cases} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{cases}$ mit Schwefeldioxyd sich verbinden bezw. in flüssigem SO_2 beträchtliche Leitfähigkeit haben.

Leitfähigkeit einiger natriumsubstituirter Nitroparaffine. O. Sulc.[1] In folgenden Tabellen bedeutet v die Verdünnung in Litern (reciproke Normalität), μ die Leitfähigkeit bei 25°. Die Leitfähigkeit des Wassers (etwa $2 \cdot 10^{-6}$ „übliche Einheiten") ist nicht in Rechnung gebracht.

Natriumnitromethan CH_2NaNO_2		Natriumnitroäthan $CH_3CHNaNO_2$	
v	μ	v	μ
32	84,4	32	69,0
64	89,1	64	72,1
128	94,8	128	74,2
256	100,7	256	76,1
512	105,7	512	79,8
1024	108,6	1024	81,9.

Natriumnitropropan $CH_3CH_2CHNaNO_2$		Natriumnitroisopropan $CH_3CH_3CNaNO_2$	
v	μ	v	μ
32	67,8	32	65
64	70,8	64	70
128	73,8	128	74,9
256	76,8	256	82,6
512	78,3	512	88,0
1024	80,8	1024	93,1.

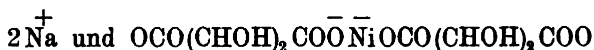
Nickeltartrat. O. F. Tower.[2] Die elektrische Leitfähigkeit des $NiC_4H_4O_6$ ist gering (in 0,01 normaler Lösung etwa ein Drittel der des Magnesiumtartrats), wächst aber schnell mit der Verdünnung.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 625—629.
2) Journ. Am. Chem. Soc. **22**. 501—521.

Potentialmessungen von Nickelelektroden in Nitrat- und Tartratlösungen ergaben, dass eine 0,02 normale Lösung des letzteren zu etwa 8 % dissociirt ist.

Kaliumnickeltartrat $K_2NiC_8H_8O_{12}$ hat nach Tower eine von der Kaliumtartratlösung nur sehr wenig verschiedene Leitfähigkeit. Verf. nimmt eine Dissociation des zum grössten Theil als Doppelmoleküle vorhandenen Tartrates in die Ionen



$$2\overset{+}{Na} \text{ und } OCO(CHOH)_2CO\bar{O}\bar{N}iOCO(CHOH)_2COO$$

und für das Kaliumdoppelsalz in die Kaliumionen und das gleiche Anion an; in sehr verdünnten Lösungen dissociirt sich das Anion weiter.

Kobalttartratverbindungen gleicher Zusammensetzung zeigen ein ähnliches Verhalten, doch hat das neutrale Tartrat in 0,06 bis 0,02 molekularnormaler Lösung eine 1,5 mal so grosse Leitfähigkeit als das Nickelsalz.

Leitfähigkeitsmessungen nichtwässeriger Lösungen. — J. H. Kastle und W. A. Beatty[1] veröffentlichen einen qualitativen Versuch, der zeigen soll, dass in verdünnten Lösungen (0,025—0,001 Mol pro Liter) Phosphorpentabromid in Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid nahezu völlig zu Tribromid und Brom dissociirt ist. Sie schliessen das daraus, dass die Lösungen dieselbe Farbe haben wie Lösungen von Brom mit gleicher Molekularkonzentration. Phosphortribromid drückt die Dissociation des Pentabromids zurück, die Farbe wird heller.

E. C. Franklin und C. A. Kraus konstatirten in zwei Arbeiten: Umsetzungsreaktionen zwischen gewissen, in flüssigem Ammoniak gelösten Salzen[2] und Einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks[3], dass die Reaktionsfähigkeit der gelösten Salze mit ihrer Leitfähigkeit Hand in Hand geht. In der ersten Arbeit werden vorzugsweise Fällungsreaktionen studirt. Die zweite beschäftigt sich mit den bisherigen Arbeiten über Krystallammoniak, der spezifischen Wärme des Ammoniaks, Kochpunkt, Verdampfungswärme und molekularen Gefrierpunktserniedrigung, Dielektricitätskonstanten und Molekularassociation, zumeist referirend nach anderen Autoren. Der Associationsgrad liegt zwischen dem des Wassers und dem des Alkohols. Auf die Aehnlichkeit zwischen Ammoniak und Wasser wird verschiedentlich hingewiesen.

---

1) Amer. Chem. Journ. 21. 392—398 (1899).
2) Ib. 21. 1—8 (1899).
3) Ib. 21. 8—14 (1899).

In einer späteren Arbeit: Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak[1] stellten E. C. Franklin und C. A. Kraus eingehende Leitfähigkeitsmessungen in einem genau beschriebenen Apparat an, der Reinigung und Aufbewahrung, Entnahme bestimmter Mengen von Ammoniak gestattet und die lästige Verunreinigung der Luft des Arbeitsraumes durch das verdampfende Ammoniak vermeidet. Verff. theilen ausgedehnte Tabellen von Verdünnung und Leitfähigkeit mit, die leider nicht ausführlich mitgetheilt werden können. Es seien deshalb, um die Grössenordnung der Leitfähigkeiten erkennen zu lassen, nur wenige Zahlen (in Kohlrausch'schen Einheiten) wiedergegeben. Als Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks wurde $0{,}13 \times 10^{-6}$ in Rechnung gezogen. Temperatur des konstanten Temperaturbades war -38^{0}.

KBr . .	$v =$	—	301,9	932,6	5740	12410	25900	52640	78430	
	$\mu_v =$	—	210,6	259,5	317,6	329,7	337	339,6	340,4	
KNO_3 .	$v =$	—	324	1001	6162	13330	27800	56510	84200	
	$\mu_v =$	—	192,7	245	309,9	322,1	331,4	337,4	337,6	
NaBr . .	$v =$	—	287	1287	5458	11810	24630	50050	74580	
	$\mu_v =$	—	200	251,7	283,8	292	298,2	299,8	302,1	
$NaBrO_3$	$v =$	—	323,4	999,3	6150	13300	27760	56400	84040	
	$\mu_v =$	—	177,6	217,1	260,9	269,1	273,9	275,8	275,7	
NH_4Cl .	$v =$	—	298,9	923,4	5684	12290	25650	52120	77660	
	$\mu_v =$	—	159	208,7	274,2	292	301,1	303,9	304,4	
NH_4NO_3	$v =$	105,1	324,9	984	6057	13100	27330	55540	68640	168200
	$\mu_v =$	169,7	210,4	245,6	286,6	294,2	297	295,5	298,5	299,4
AgJ . . .	$v =$	212,1	314,1	951,4	4984	12210	26420	55120	80000	
	$\mu_v =$	71,06	83,5	122,7	198,1	233,9	256,3	274	276	
AgCN .	$v =$	44,77	273,8	1131	3219					
	$\mu_v =$	20,21	21,31	21,54	21,5					
$Hg(CN)_2$	$v =$	6,92	101,9	207,1	244,9					
	$\mu_v =$	1,44	1,16	1,17	1,19					
$Sr(NO_3)_2$	$v =$	—	286,2	1283	5441	11770	24550	49900	74350	151100
	$\mu_v =$	—	145,2	207	275,8	321,5	371,1	431,4	466	514,2
NH_2Na .	$v =$	27,5	116,5	236,9	698,7	978,6				
	$\mu_v =$	4,923	12,09	19,53	32,35	35,52.				

Ferner sind Tabellen mitgetheilt für

Kalium-Metanitrobenzolsulfonat . .	$v =$	144,8	bis	53160
	$\mu_v =$	135,5	„	281,2
Metadinitrobenzol	$v =$	354,5	„	29570
	$\mu_v =$	131,6	„	236
Acetamid	$v =$	5,02	„	87,39
	$\mu_v =$	0,2841	„	0,5670

1) Amer. Chem. Journ. 23. 277—313.

Benzolsulfonamid	$v =$	42	bis	8916
	$\mu_v =$	18,03	„	151,9
Orthometoxybenzolsulphonamid . . .	$v =$	101,2	„	44610
	$\mu_v =$	14,13	„	147,7
Metametoxybenzolsulphonamid . . .	$v =$	57,96	„	26280
	$\mu_v =$	23,92	„	183,2
Parametoxybenzolsulphonamid . . .	$v =$	55,5	„	22620
	$\mu_v =$	11,27	„	140,2
Metanitrobenzolsulphonamid	$v =$	85,68	„	36930
	$\mu_v =$	89,54	„	227,1
Trinitrotoluol	$v =$	158	„	20380
	$\mu_v =$	164,4	„	233,8
Nitromethan	$v =$	8,99	„	22410
	$\mu_v =$	9,01	„	181,3
Orthonitrophenol	$v =$	366,2	„	63860
	$\mu_v =$	82,76	„	240,1
Benzaldehyd	$v =$	15,53	„	549,4
	$\mu_v =$	1,695	„	4,561

Ausser diesen Stoffen wurden noch quantitativ untersucht: KJ, NaJ, NH_4J, CuJ, AgBr, $AgNO_3$, PbJ_2, HgJ_2, $HgCl_2$, ZnJ_2, $Cu(NO_3)_2$, J, S, Para-, Di-, Trinitrophenol, Vanillin, Aethylformiat, Aethylacetat, K, Li, doch sind keine Tabellen mitgetheilt, da die Versuche in anderen älteren Apparaten gemacht sind. Qualitativ untersucht wurden noch einige hundert Stoffe, die alle, wenn sie überhaupt gelöst wurden, auch leitende Lösungen ergaben.

Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Leitfähigkeiten für grosse Verdünnungen in vielen Fällen erheblich grösser sind als in anderen Lösungsmitteln. Folgende Tabelle zeigt für fünf der besten Dissociationsmittel die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

	Aceton	Acetonitril	Methylalkohol	Wasser	Ammoniak
NaJ . . .	140	160	90	121	—
KJ . . .	154	—	98	143	ca. 340
KBr . . .	—	—	97	144	340
NH_4Cl . .	—	—	100	144	304
$AgNO_3$ . .	—	160	—	121	ca. 280

Trotzdem ist der Dissociationsgrad erheblich kleiner als in Wasser, wie folgende Zusammenstellung zeigt, die die Verdünnungen angiebt, bei denen die Salze zu 50, 75 resp. 90% dissociirt sind.

	50%		75%		90%	
	H_2O	NH_3	H_2O	NH_3	H_2O	NH_3
KJ . . .	—	80	0,4	400	20	2000
KBr . . .	—	100	—	800	20	4000
KNO_3 . .	0,5	200	5,0	1200	25	5000
$NaNO_3$ . .	0,5	—	5,0	800	33	4000
NH_4Cl . .	—	250	1,0	1500	25	5000
$AgNO_3$ . .	0,6	125	5,0	350	40	1500

Dieser Befund ist in Uebereinstimmung mit der Nernst-Thomson'schen Hypothese, dass Stoffe mit kleinerer Dielektricitätskonstante auch geringere Dissociationskraft haben (vergl. S. 102 ff.). Ferner sind daraus die geringen Gefrierpunktserniedrigungen zu erklären, die oft keine Dissociation haben erkennen lassen. Es weist also die hohe Leitfähigkeit der Ammoniaklösungen auf eine sehr grosse Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, d. h. sehr geringe Viskosität des flüssigen Ammoniaks hin. — Bemerkenswerth ist, dass binäre Elektrolyte der Ostwald'schen Formel

$$K = \frac{a^2}{(1 - a) v}$$

gehorchen, was an NH_4Cl, KNO_3 und KBr tabellarisch gezeigt wird; doch sind eben die K-Werthe viel kleiner als die kleinsten für Wasser, die um das 6- und 10 fache für NH_4Cl und KNO_3 in demselben Verdünnungsbereich schwanken.

Die übrigen Resultate der Verff. mögen mit ihren eigenen, in der Zusammenfassung gebrauchten Worten wiedergegeben werden. Silberjodid ist in Ammoniak dissociirt, obgleich nicht so stark wie andere binäre Salze. Quecksilberchlorid reagirt mit Ammoniak zu der Verbindung $HgCl_2 12 NH_3$, welche 10 Moleküle Ammoniak durch Erwärmen bei Atmosphärendruck verliert. Die so entstehende Verbindung $HgCl_2 2 NH_3$ ist identisch mit Merkuridiammoniumchlorid. Quecksilbercyanid und Silbercyanid leiten, aber die Leitfähigkeit ändert sich bei beiden wenig mit der Verdünnung. Die Molekularleitfähigkeit des ersteren fällt, des letzteren steigt langsam mit der Verdünnung. Das einzige untersuchte ternäre Salz hat eine grosse Molekularleitfähigkeit, doch erreicht es, ebenso wie in Wasser, seinen Maximalwerth langsamer als die binären Salze. Manche Nitroverbindungen leiten gut, einige fast so gut wie binäre Salze. Die sauren und basischen Amide bilden ebenfalls gut leitende Lösungen, zum Theil so gut wie binäre Salze. Dieselben können als Säuren und Basen betrachtet werden

die vom Ammoniak in gleicher Weise abgeleitet sind wie die Sauerstoffsäuren und Basen von Wasser. Dies wird bewiesen durch das chemische Verhalten der in Ammoniak gelösten Amide und ihre Wirkung auf Farbindikatoren.

Wie schon von Cady festgestellt ist, leiten die Auflösungen der Alkalimetalle in Ammoniak, ohne die Elektroden zu polarisiren. Die Leitfähigkeit ändert sich, wenn überhaupt, nur wenig mit der Konzentration. Der Temperaturkoeffizient ihrer Leitfähigkeit ist positiv.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einiger Salzlösungen in flüssigem Ammoniak wurde von denselben Verff., Franklin und Kraus,[1] in einer weiteren Arbeit bestimmt. Bekanntlich ist in wässerigen Lösungen nach Arrhenius die Temperaturkurve der Leitfähigkeit für konstante Konzentration nicht linear, sondern erreicht bei gewissen Temperaturen ein Maximum. Dieses Maximum konnte an wässerigen Lösungen nur in wenigen Fällen experimentell bestimmt werden, da entweder die betreffenden Temperaturen sich nicht erreichen liessen oder aber die Lösungen bei höheren Temperaturen die Glaswände des Messgefässes angriffen. Gegenüber diesen beiden Schwierigkeiten verhielten sich Ammoniaklösungen günstiger. Verff. beschreiben zunächst das zu den Messungen benutzte Gefäss, eine dickwandige zugeschmolzene Glasröhre, halb mit der Lösung gefüllt und unten mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen, an denen die platinirten Elektroden angeschweisst sind. Da die Mittheilung der Verff. eine vorläufige ist, seien nur einige Zahlen wiedergegeben.

Gelöster Stoff	v	μ_{max} bei	T
NH_4J	50,76	227,3	308° absolut
NH_4Br	15,79	113,7	283
NH_4Cl	14,43	77,5	277
KJ	34,3	196,8	298
Paranitrophenol . . .	67,07	194,7	312
$Cu(NO_3)_2$	28,51	106,8	277
Schwefel	53,5	88,8	287

Auch oberhalb der kritischen Temperatur zeigen die Ammoniaklösungen Leitfähigkeit.

In Methylamin als Lösungsmittel zeigte Kaliumjodid ein gleiches Verhalten:

1) Amer. Chem. Journ. **24**. 83—93.

T	μ_t	T	μ_t	$v = 10{,}31$
210	14,10	293	15,99	
230	17,75	323	11,59	
249	20,14	393	2,66	
258	20,22	423	0,12	
266	19,74	—	—	

Methylamin ist also auch ein elektrolytisches Lösungsmittel. — Für die Alkalimetalle Li, Na und K wurden die Beobachtungen der vorigen Arbeit bestätigt. Oberhalb 80° C. bilden sich unter Wasserstoffentwicklung die Alkaliamide.

Elektrolytische Leitfähigkeit fester Körper. — Eine grosse Anzahl von Oxyden hat J. Sohlman[1] in Bezug auf ihre Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen untersucht, um vielleicht einen Zusammenhang mit der Stellung des betreffenden Metalles im periodischen System zu finden. Es wurden nur die Oxyde untersucht, die zu Beleuchtungszwecken eventuell Verwendung finden können, die sich also in kleine, auch bei hohen Temperaturen haltbare Stifte pressen lassen. Verf. definirt die Leitfähigkeit für diese Arbeit dadurch, dass die Stifte bei einigermaassen konstanter Spannung durch den Strom glühend erhalten werden, und zwar nennt er gute Leiter diejenigen, die unter 1000° „angehen", d. h. zu leiten beginnen, die also mit Streichholz oder Spiritusflamme entzündet werden können, mittelgute Leiter solche, die einer Vorwärmung von 1000—1500° bedürfen, schlechte Leiter solche, die durch einen Lichtbogen oder die Knallgasflamme vorgewärmt werden müssen. Die Oxyde der ersten Gruppe kommen für Beleuchtungszwecke nicht in Betracht (Alkali, Cu, Ag, Au). Zweite Gruppe: Die Oxyde von Be, Mg, Ca, Zn sind feuerfest, erstere drei gehen sehr schlecht an, ZnO etwas leichter. Die Metalle der dritten Gruppe Al, Y, La haben schlechtleitende Oxyde. Die Metalle der vierten Gruppe Sn, Ti, Zn, Ce, Th zeigen eine mit steigendem Atomgewicht abnehmende Leitfähigkeit ihrer Oxyde. Zinn- und Titanoxyd leiten gut, Zirkon- und Ceroxyd mittel, Thoriumoxyd schlecht. Aus der fünften Gruppe leitet Didymoxyd gut, Vanadiumoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Oxyde von Cr, W und U leiten gut, Chromoxyd am besten, Uranoxydoxydul am wenigsten gut. Gruppe sieben und acht wurden nicht untersucht. — Im Allgemeinen zeigt sich, dass die stark basenbildenden Metalle schlecht, die stark säurebildenden gut leitende Oxyde haben. Ausnahme ist Didym, dessen Oxyd als stark basisch betrachtet wird, aber gut leitet. In den Gruppen vier und sechs

1) Elektrotechn. Zeitschr. **21**. 675—676.

findet sich Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem Atomgewicht; auch nimmt die Leitfähigkeit von Gruppe zwei bis zur Gruppe sechs zu, vielleicht liegt aber in Gruppe fünf ein Maximum. — Mischungen leiten erheblich besser als einfache Oxyde; so geben die beiden stark basischen Oxyde des Thors und Lanthans eine gut leitende Mischung. Die Untersuchung hierüber legt Verf. in Kurven nieder. Bemerkt sei noch die Beobachtung, die Ref. aus dem Nernst'schen Laboratorium kennt und bestätigen kann, dass der negative Pol dunkler ist als der positive, was auf Abscheidung von Metall, das nicht schnell genug durch den Luftsauerstoff depolarisirt wird, demgemässe bessere Leitfähigkeit und geringere Erwärmung zurückzuführen ist.

Bleisuperoxyd. Th. Sundorph.[1] Bringt man pulverförmiges Bleisuperoxyd zwischen zwei Messingelektroden und legt eine E. M. K. an dieselben, so verändert sich der Widerstand mit der Zeit, sinkt zuerst bis zu einem Minimum, um dann bis zu einem Maximum zu steigen, auf dem er dann konstant bleibt. Zugleich ändert sich die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Elektroden. Die Erscheinung beruht auf Umwandlung in Bleioxyd durch Funkenbildung in unmittelbarer Nähe der Elektroden.

Feste Mischungen bei hohen Temperaturen. W. Nernst und R. Reynolds.[2] Als Ofen, der Temperaturen bis zu 1400° zu erreichen gestattete, diente eine mit Platindraht umwickelte Röhre von Magnesia und 10% Speckstein; von aussen war das Rohr mit derselben Mischung bestrichen. Zum weiteren Wärmeschutz wurde der Ofen mit einem Thonmantel umgeben. Das in Stäbchenform gepresste, zu untersuchende Material wurde an den Enden in Metallschleifen (plattgeschlagene, mit einem Loch versehene Platindrähte *a* und *d* von 1 mm Dicke) aufgehängt (Fig. 34) und mit zwei Platiniridiumdrähten *b* und *c* gegen die Platindrähte angezogen. Man misst die Widerstände zwischen *a* und *b*, *a* und *c* und *a* und *d* (Stellung *I*, *II* und *III* am Brückendraht) und berechnet den Widerstand w

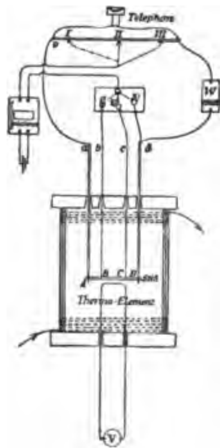
$$w = \frac{l_2 - l_1}{1000 - l_3} \cdot W,$$

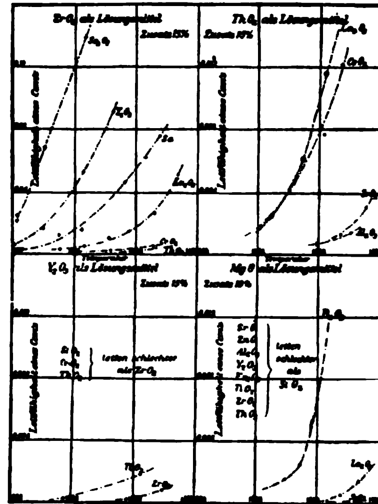
worin l_1, l_2 und l_3 die Ablesungen an der Brücke, W ein nach Chaperon gewickelter Widerstand von 10000 Ω ist. Aus w, der Länge und der mikrometrisch gemessenen Dicke des Stäbchens ergiebt sich der spezifische Widerstand. Stifte aus reinen Substanzen wiesen einen ausserordentlich grossen Widerstand auf; so

1) Wied. Ann. **69**. 319—323 (1899).

2) Göttinger Nachrichten d. k. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Klasse **1900**. Heft 3.

berechnet sich die Leitfähigkeit von MgO bei 1500° zu 0,000085, von Zirkon bei 1200° zu 0,00081; Y_2O_3 isolirte bei 1040° noch vollständig und hatte bei 1320° nur eine Leitfähigkeit von 0,000082. Reines Porzellan hat bei ca. 1000° eine Leitfähigkeit von 3×10^{-6}, leitet also ebenfalls ausserordentlich schlecht. Sobald man aber Gemische herstellt, erhält man relativ gute Leitfähigkeiten, und haben Verff. 10 bis 15prozentige Lösungen der in Fig. 35 neben die Kurven geschriebenen Stoffe in den oben in den Kurventafeln eingezeichneten Stoffen ZrO_2, ThO_2, Y_2O_3 und MgO gemessen und die Resultate in Fig. 35 eingetragen. — Zunächst fällt die allgemeine Erscheinung


Fig. 34.


Fig. 35.

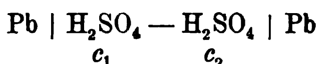
in die Augen, dass bei einer ziemlich genau bestimmbaren Temperatur die Leitfähigkeit stark beschleunigt ansteigt, der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in diesem Gebiete also relativ beträchtliche Werthe annimmt. Ferner kann man mindestens im Grossen und Ganzen die Regel aufstellen, dass die Leitfähigkeit von Gemischen chemisch nahestehender Stoffe sehr gering ist. So leiten Gemische aus den Oxyden des Thors, Zirkons und Cers sehr schlecht, ebenso Gemische aus Yttrium und Erbium; hingegen entstehen durch Mischung dieser beiden verschiedenen Körpergruppen relativ gut leitende Substanzen. — In einer Gruppe verwandter Oxyde steigt ferner die Leitfähigkeit des Gemisches mit abnehmendem Atomgewichte; so nimmt die Leitfähigkeit der Zirkonstifte in der Reihe Lanthan, Yttrium, Scandium zu; die Leitfähigkeit der Yttriumstifte wächst in der Reihenfolge Cer, Zirkon, Titan.

Das Wachsthum der Leitfähigkeit von Mischungen mit der Temperatur wird durch eine von W. Nernst und W. Wild[1] angestellte Versuchsreihe an einem Leuchtstift, dessen Zusammensetzung allerdings nicht mitgetheilt ist, erläutert.

Temperatur . . .	600	700	800	900	1000	1100
Leitfähigkeit $\times 10^{+2}$	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	9,9.

Ueberführungsmessungen.

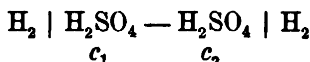
Durch Messungen am Bleiaccumulator hat A. Kendrick[2] die Ueberführungszahl der Schwefelsäure für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Aus der Destillationsarbeit eines Mol Wassers von einer Säure der Konzentration c_1 zu einer solchen der Konzentration c_2 lässt sich die E. M. K. einer Zelle



$$Pb \mid \underset{c_1}{H_2SO_4} - \underset{c_2}{H_2SO_4} \mid Pb$$

zu
$$\varDelta E = -\frac{RT}{2}\int_{c_1}^{c_2} nc \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial c} \cdot dc \text{ bestimmen;}$$

die E. M. K. einer Kette



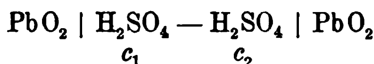
$$H_2 \mid \underset{c_1}{H_2SO_4} - \underset{c_2}{H_2SO_4} \mid H_2$$

ergiebt sich zu
$$\varDelta E = -\frac{RT}{2}\int_{c_1}^{c_2} (1-n)c \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial c} \cdot dc.$$

R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Ueberführungszahl des H-Ions, p der Dampfdruck und c die Anzahl der Mol Wasser für ein Mol Schwefelsäure. Sind c_1 und c_2 wenig verschieden, so erhält man

$$n = \frac{\partial \varepsilon_{Pb}}{\partial \varepsilon_{H_2} + \partial \varepsilon_{Pb}},$$

worin $\partial \varepsilon_{Pb}$ und $\partial \varepsilon_{H_2}$ die kleinen elektromotorischen Kräfte obiger Ketten sind. Schliesslich kann man durch Messungen von Ketten



$$PbO_2 \mid \underset{c_1}{H_2SO_4} - \underset{c_2}{H_2SO_4} \mid PbO_2$$

die Werthe für $\partial \varepsilon_{H_2}$ eliminiren. Hier wird die durch die Elektricitätsmenge $2F$ (= 193260 Coulombs) hervorgerufene Konzentrationsänderung $(2-n)$ Mol H_2SO_4 — 2 Mol H_2O sein, und es ergiebt sich

$$\frac{\partial \varepsilon_{PbO_2}}{\partial c} = -\frac{RT}{2}[(2-n)n + 2]\frac{\partial \ln p}{\partial c};$$

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 373.

2) Ib. 7. 52—56.

man erhält schliesslich

$$n = \frac{\partial \varepsilon_{Pb}}{\partial \varepsilon_{H_2} + \partial \varepsilon_{Pb}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

$$= \frac{\partial \varepsilon_{PbO_2} - 2 \partial \varepsilon_{H_2} \frac{c+1}{c}}{\partial \varepsilon_{PbO_2} - \partial \varepsilon_{H_2}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

$$= \frac{2 \partial \varepsilon_{Pb} \frac{c+1}{c}}{\partial \varepsilon_{Pb} + \partial \varepsilon_{PbO_2}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Verf. theilt eine Reihe von Messungen der drei Ketten mit, aus denen die Ueberführungszahlen der Schwefelsäure nach den Gleichungen 1 resp. 2 berechnet sind.

% H_2SO_4	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und PbO_2	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und Pb	% H_2SO_4	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und PbO_2	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und Pb
1,8	0,853	0,811	27,5	0,813	—
2,5	0,797	0.782	30,0	0,783	—
4,0	0,812	0,772	32,5	0,737	—
5,0	0,822	0,793	35,0	0,716	—
7,5	0,836	0,812	37,5	0,704	—
10,0	0,844	0,819	40.0	0,673	—
12,5	0,869	0,842	42,5	0,651	—
15,0	0,860	0,838	45,0	0,649	—
17,5	0,869	0,832	47,5	0,641	—
20,0	0,868	0,823	50,0	0,604	—
22,5	0,867	0,823	52,5	0,570	—
25,0	0,856	0,803	55,0	0,544	—

Zum Schluss sind Mittelwerthe aus diesen und den aus den Versuchen von Mugdan[1] berechneten Zahlen mit den auf anderem Wege gefundenen Zahlen verglichen. Dieselben reihen sich z. B. in die von Kohlrausch und Holborn gegebene Tabelle gut ein.

Unter dem Titel: Ueber die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lösungen zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthalten, hat J. G. Mac Gregor[2] seine im vorigen Jahre[3] veröffentlichte Arbeit auch in deutscher Sprache erscheinen lassen, doch lassen einige ernstliche Versehen darauf schliessen, dass die Uebersetzung nicht von einem Fachmann ausgeführt ist.

1) Jahrb. **6**. 177.
2) Elektrochem. Zeitschr. **7**. 26—37, 57—67.
3) Jahrb. **6**. 125.

Dielektrische Leitfähigkeit.

N. A. Hesechus[1] zeigt, dass zwischen Dielektricitätskonstante und Oberflächenspannung ein Zusammenhang existirt, indem den Körpern grösserer Dielektricitätskonstante auch grössere Kapillarkonstante zukommt. Beide hängen in fast derselben Weise von der Temperatur ab. Verf. verfolgt diesen Zusammenhang zwischen Dielektricitätskonstanten und Oberflächenspannungen für Gemische von Aether und Chloroform, sowie Alkohol und Wasser in einer weiteren Arbeit[2] und konstatirt, dass das von Philip[3] und Coolidge[4] gefundene Maximum der Dielektricitätskonstanten für Gemische von Aether und Chloroform bei 32 % Aethergehalt mit einer abnormen Zunahme der Oberflächenspannung, die von Rodenbeck bei etwa 40% Aether gefunden und von A. N. Georgiewski auf Anregung des Verf. neuerdings bestätigt wurde, zusammentrifft. Ebenso ergiebt sich für Gemische von Alkohol und Wasser ein gleicher Gang der Aenderung der Dielektricitätskonstanten und des Oberflächenspannungskoefficienten und ein Maximum beider für 50%, wo nach Mendelejew die grösste Verdichtung beim Mischen eintritt.

Ueber die Polarisation der Dielektrika in einem elektrischen Felde stellt H. Pellat[5] folgende Hypothese auf: Flüssige oder feste Dielektrika, welche plötzlich in ein konstantes elektrisches Feld gebracht werden, nehmen eine asymptotisch bis zu einem Maximum wachsende Polarisation an. Beim Verschwinden des Feldes nähert sich die Polarisation asymptotisch dem Werth Null. An zwei Ebonitklötzen, in einen kleinen Kondensator gebracht, konnte nach Einwirkung eines Feldes mit Hülfe eines Quadrantenelektrometers die Polarisation nachgewiesen werden. Der eine Klotz zeigte, herausgenommen und mit einem Elektrometer verbunden, eine positive, der andere eine negative Ladung. (Vielleicht sind diese Erscheinungen einfacher Induktionswirkungen zu nennen.)

Aehnliche Versuche stellte E. von Schweidler in einer Arbeit Ueber das Verhalten flüssiger Dielektrika beim Durchgange eines elektrischen Stromes[6] an. Reines Toluol befand sich zwi-

1) Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**. 126—136, Beiblätter zu den Ann. d. Phys. **24**. 278.

2) Journ. russ. phys. chem. Ges. **32**. 97—102, Beiblätter **24**. 998.

3) Jahrb. **5**. 97.

4) Ib. **6**. 135.

5) Comptes rendus **128**. 1312—1314 (1899); Ann. de chim. et de phys. **18**. 150—181 (1899).

6) Wiener Ber. **109**. 1—10; Beiblätter **25**. 137.

schen Messingscheiben, die durch Quarzstücke in bestimmter Entfernung von einander gehalten wurden. Der Strom, der durch das Toluol hindurchgetrieben wird, nimmt mit der Zeit zuerst rasch, dann langsamer ab. Wird die E. M. K., nachdem sie einige Zeit ausgeschaltet war, wieder eingeschaltet, so ist die Stromstärke grösser als zum Schluss des vorhergehenden Versuches, nimmt aber wieder bis zu demselben Betrag ab. Dem Ohm'schen Gesetz gehorcht der Strom nicht, weder in Bezug auf Proportionalität mit der E. M. K., noch in Bezug auf die Entfernung der Elektroden. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass innerhalb eines durchströmten Dielektrikums positive oder negative Ladungen auftreten.

B. B. Turner prüft in seiner Dissertation: Ueber die Dielektricitätskonstanten reiner Flüssigkeiten[1] noch einmal die Brauchbarkeit der Nernst'schen Methode der Bestimmung der Dielektricitätskonstanten und macht auf folgende Punkte aufmerksam. Die durch die Theorie geforderte Genauigkeit der Angaben des Nernst'schen Apparates könnte dadurch verringert werden, dass die zu messende Flüssigkeit einen Theil der Kraftlinien, die durch den umgebenden Raum gehen sollten, in sich hineinzieht, was jedoch nur stattfinden kann, wenn die Grenzfläche zwischen zwei Dielektricis, z. B. die Oberfläche der Flüssigkeit, nicht senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien steht. Eine Einziehung lässt sich, wie an einigen Zeichnungen erläutert wird, vermeiden, wenn man den Trog bis zu einer gewissen Höhe füllt, die ausprobirt werden muss. Der Einfluss der äusseren Kapacität (der der Trogwände, Zuleitungen, des leeren Theils des Troges etc.) lässt sich durch verschiedene Scheibenabstände, Messung des Ausschlages bei leerem Trog, Ersetzen der Scheibe durch einen Stift (der von Nernst benutzte Kondensator besteht aus einem cylindrischen Trog, in dem eine zum Boden parallele bewegliche Scheibe aufgehängt ist) eliminiren; letzteres erwies sich als das Praktischste. Statt des Hartgummideckels ist besser ein Glasdeckel zu benutzen, da ersterer durch Feuchtigkeit anquillt oder sich wirft. Einige andere Verbesserungen wurden angebracht. So wurde der variable Flüssigkeits-Nebenschlusswiderstand mit verschiebbaren Elektroden durch einen solchen mit festen Elektroden ersetzt; zwischen denselben hat das Widerstandsgefäss eine konisch verlaufende Verjüngung, in der ein ebenfalls konisch geschliffener Glasstab durch mikrometrische Verschiebung den Querschnitt des Flüssigkeitswiderstandes variirt. Ferner wurden die Messkondensatoren durch Verdoppelung der Glasplatten und äusseren Messingplatten ver-

1) Diss. Göttingen 1900, 80 Seiten; Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 385—430.

bessert. Schliesslich wird eine Anzahl weiterer Fehlerquellen besprochen, Beschlagen der Glasplatten, Temperaturkonstanz (die mit Hülfe einer Eisenhülse verbessert wurde), Temperaturkoefficient des Apparates u. a. m. Die Genauigkeit ist für geeignete Kapacitäten bis zu 1 pro 10000 wahrscheinlicher Fehler getrieben worden.

Die Resultate sind auf Luft bezogen, was dem Vakuum gegenüber nur 0,6 ‰ ausmacht. Temperaturschwankungen wurden mit den vom Verf. und anderen Forschern bestimmten Temperaturkoeffizienten korrigirt und zwar pro 1°

Benzol — 0,0007, Aether — 0,0046, Anilin — 0,0035
Wasser — 0,0045, Aethylenchlorid — 0,005
o-Nitrotoluol — 0,0055, Nitrobenzol — 0,005
Aethylenbromid — 0,0005, Tetrachlorkohlenstoff — 0,0007.

1. Dielektricitätskonstanten von Substanzen, die für Aichflüssigkeiten geeignet, auf Reinheit und Haltbarkeit genau untersucht sind:

Benzol	2,2888	bei 18°,	wahrscheinl. Fehler	± 0,5 ‰
o-Nitrotoluol	27,7	„ „	„ „	± 2 ‰
Wasser	81,1	„ „	„ „	± 2,5 ‰

2. Substanzen, wegen Veränderlichkeit nicht als Aichflüssigkeit geeignet, auf Reinheit untersucht:

Aether	4,368	bei 18°,	wahrscheinl. Fehler etwa	1 ‰
Anilin	7,31	„ „	„ „ „	0,25—0,5 ‰

(Feuchtigkeit ist die schlimmste Verunreinigung.)

3. Substanzen, sorgfältig gemessen, aber nicht so eingehend auf Reinheit und Haltbarkeit geprüft:

Metaxylol	2,376	bei 18°,	wahrscheinl. Fehler etwa	1 ‰
Nitrobenzol	36,45	„ „	„ „ „	2 ‰

4. Substanzen, vorläufigen Messungen unterzogen:

Substanz	*DE.*	*t*°	wahrscheinl. Fehler
Aethylenbromid (ausgefroren)	4,865	18	± 2 bis 3 ‰
Tetrachlorkohlenstoff	2,246	18	± 2 bis 3 ‰
Aethylalkohol (wasserfrei)	26,8	14,7	± 5 ‰
Chloroform	5,2	18	± 5 ‰
α-Bromnaphtalin (wasserfrei)	5,17	19	± 5 bis 10 ‰
Bromoform	4,51	20,7	etwa ± 1 %
Aethylbromid	9,7	18	± 1 %
Methyljodid	7,1	20,4	± 1 %
Acetophenon	18,6	20	± 1 %
Methylenjodid	5,5	19	± 1 bis 2 %
Thiophen	2,76	16	± 1 bis 2 %
Isobutylalkohol	18,9	18	± 1 bis 2 %
Quinolin (aus Theeröl)	8,9	20	± 2 bis 3 %
Phenylhydracin	7,15	23	± 2 bis 3 %

Eine Experimentaluntersuchung über die Dielektricitätskonstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist Gegenstand der Dissertation von K. Bädeker.[1] Verf. benutzte die von Philip[2] ausgearbeitete Differentialmethode, der die Nernst'sche Methode zu Grunde liegt, um die Anwendbarkeit der Maxwell'schen und der Clausius-Mossotti'schen Formeln auf Gase zu prüfen, bei denen wegen ihres in anderer Beziehung einfachen Verhaltens eine Bestätigung dieser beiden Formeln zu hoffen war. Die Maxwell'sche Formel verlangt bekanntlich Gleichheit der Dielektricitätskonstanten k mit dem Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellen, oder da die Gase geringe Dispersion haben, auch für beliebige Wellen: $k = n^2$. Die Clausius-Mossotti'sche Formel verlangt Proportionalität des Ausdruckes $\frac{k-1}{k+2}$ mit der Dichte eines Körpers bei beliebigen Zustandsänderungen desselben. Da die Dielektricitätskonstante der Gase wenig grösser ist als 1 (sie möge $1 + \varkappa$ sein, der Brechungsindex $n = 1 + \nu$), so ist, da man ν^2 sicher vernachlässigen kann,

$$\varkappa = 2\nu \text{ und } \varkappa = \varkappa_0 \frac{p}{76} \frac{1}{1 + \alpha t},$$

wenn $\varkappa$ für den Normalzustand des Gases in $\varkappa_0$ übergeht, und das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz für die Dichte d

$$d = \frac{d_0 p}{(1 + \alpha t) 76}$$

eingeführt wird. — Nach einer geschichtlichen Einleitung bespricht Verf. seine Methode und seine Resultate, welch' letztere er folgendermaassen zusammenfasst.

Es wurden die Dielektricitätskonstanten von gasförmigem CS_2, SO_2, NH_3, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, HCl nur bei einer Temperatur.

Schwefelkohlenstoff.

$t =$	85,3	86,7	109,2	129,2
$k =$	1,00245	1,00242	1,00235	1,00220
$n^2 =$	1,00225	1,00224	1,00211	1,00201

Die Maxwell'sche Formel gilt annähernd, $T \cdot k$ ist annähernd konstant = 0,883 (T = absolute Temperatur = $273 + t$).

1) Diss. Göttingen 1900; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 305—336 (1901).
2) Jahrb. **5**. 97.

Schwefligsäureanhydrid.

$t =$	0	10	60	100
$k =$	1,00993	1,00932	1,00689	1,00560
$n^2 =$	1,00137	1,00111	1,00099	1,00087

Weder das Maxwell'sche noch das Clausius-Mossotti'sche Gesetz gilt. Die Werthe von k sind aus der erhaltenen Kurve interpolirt.

Ammoniak (k ist interpolirt).

$t =$	20	60	100
$k =$	1,00718	1,00541	1,00447
$n^2 =$	1,000707	1,000620	1,000551

Beide Gesetze gelten nicht.

Wasserdampf.

$t =$	140,0	142,2	143,2	145,8	148,6
$k =$	1,00765	1,00767	1,00736	1,00694	1,00648

Der ungewöhnlich grosse Temperaturkoefficient (2 %) ist vielleicht durch die mit der Temperatur stark zunehmende Adsorption zu erklären. Die Clausius-Mossotti'sche Formel würde 0,3 % verlangen. Chlorwasserstoffsäure bei $t = 106,6$ $k = 1,00256$.

Aethylalkohol.

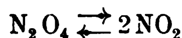
$t =$	110	130	150
$k =$	1,00647	1,00557	1,00506

Methylalkohol.

$k =$	1,006	1,00521	1,00470

Bei allen diesen untersuchten Gasen SO_2, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH findet sich übereinstimmend die Regel, dass die berechneten und beobachteten Dielektricitätskonstanten mit wachsender Temperatur mehr und mehr divergiren, die Temperaturkoefficienten konvergiren.

Stickstoffdioxyd. Wegen der mit wachsender Temperatu wachsenden Dissociation im Sinne der Gleichung von links nach rechts



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

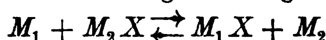
ist eine grössere Abweichung vom Maxwell'schen Gesetz bei höheren Temperaturen anzunehmen, die auch konstatirt wurde. Die Messungen scheinen aber nicht sehr genau zu sein. Allgemein lässt sich auch sagen, dass für die Gase, bei denen das Maxwell'sche Gesetz nicht gilt, die Abweichung von der Clausius-Mossotti'schen Formel derart ist, dass bei höherer Temperatur eine Annäherung der Dielektricitätskonstanten an das Quadrat des Brechungsindex stattfindet.

Die Dielektricitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds bestimmte H. T. Calvert.[1] Wasserstoffsuperoxydlösung in Wasser von 45,9% (d. h. 45,9 g H_2O_2 in 100 ccm Lösung), von der Dichte 1,144 bei 18° zeigte für Wellen von 75 cm Länge keine Absorption. Die Dielektricitätskonstante war 84,7. Berechnet man nach der Mischungsregel (Wasser = 81) die Dielektricitätskonstante des reinen Wasserstoffsuperoxyds (die Dichte desselben zu 1,5 angenommen), so erhält man die Zahl zu 92,8. Dieses Resultat, dass sie höher ist als die des Wassers, und H_2O_2 keine anomale elektrische Absorption hat, steht im Einklang mit der Voraussage Brühls, welcher keine Hydroxylgruppen in H_2O_2 annimmt und wegen seiner disponiblen Valenz eine abnorm grosse Dielektricitätskonstante erwartet hat.

Elektrische Energie.

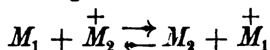
Theorie der Stromerzeugung.

Osmotische Theorie. Wendet man die Gasgesetze und die kinetischen Anschauungen auf Reaktionen, die sich zu einem Element vom Typus des Daniellelementes aufbauen lassen, zur Aufstellung der Energiegleichung an, so gelangt man zu einer Gleichung, die sich direkt aus der van 't Hoff'schen Energiegleichung ableiten lässt und die identisch mit der Nernst'schen Formel ist. Betrachtet man eine Reaktion, in der zwei gleichwerthige Metalle M_1 und M_2 um dasselbe Anion X in wässeriger Lösung konkurriren,



$$M_1 + M_2X \rightleftarrows M_1X + M_2$$

oder, was dieselbe Bedeutung hat



$$M_1 + \overset{+}{M_2} \rightleftarrows M_2 + \overset{+}{M_1}$$

so lautet der van 't Hoff'sche Ausdruck für die freie Energie A

$$A = RT \ln \frac{c_0' c''}{c_0'' c'} + RT \ln \frac{m_0'' m'}{m_0' m''},$$

worin c' und c'' die aktiven Massen, oder was für die gelösten Substanzen gleichbedeutend ist, die Konzentrationen der Metallionen $\overset{+}{M_1}$ und $\overset{+}{M_2}$ bedeuten, m' und m'' die aktiven Massen der Metalle,

1) (Wied.) Ann. d. Phys. (4) 1. 483—485 (1900).

während $c_0' c_0'' m_0' m_0''$ dieselben Grössen nach eingetretenem Gleichgewichte sind. Die aktiven Massen der Metalle sind aber konstant, so lange die Metalle als Bodenkörper fungiren, also $m' = m_0'$ und $m'' = m_0''$, der zweite Ausdruck rechts wird Null, so dass

$$A = RT \ln \frac{c_0' c''}{c_0'' c'}$$

wird, oder in elektrischem Maass ausgedrückt, für Zimmertemperatur

$$E = 0{,}0577 \log^{10} \frac{c_0' c''}{c_0'' c'}.$$

Es ist dies die Nernst'sche Gleichung für 1-werthige Metalle, in der die Lösungstensionen P durch die Konzentrationen beim Gleichgewicht ersetzt sind

$$P' : P'' = c_0' : c_0''.$$

Haben wir es nicht mit einwerthigen, sondern mit n-werthigen Metallen zu thun, so lautet diese Proportion

$$\sqrt[n_1]{P'} : \sqrt[n_2]{P''} = \sqrt[n_1]{c_0'} : \sqrt[n_2]{c_0''}.$$

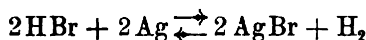
Aus der Gleichung folgt, dass alle Reaktionen, in denen zwei Metalle um irgend ein beliebiges Anion konkurriren, zu dem gleichen, den beiden Metallen eigenthümlichen vom Anion unabhängigen Gleichgewichtszustand kommen. Die Gleichung ist nur in seltenen Fällen zu prüfen, weil die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes im allgemeinen so vollständig verläuft, dass die Konzentrationen des negativeren Metalles nicht mehr bestimmbar sind. Ist eines der Metallsalze, z. B. M_2X, so schwer löslich, dass seine Konzentration gegen die des anderen als additives Glied vernachlässigt werden kann, so ergiebt sich für einwerthige Metalle (c ist die Ionenkonzentration des löslicheren Metalles, c_0 dieselbe beim Gleichgewicht)

$$E = 0{,}1154 \log \frac{c}{c_0}.$$

Ist a die Löslichkeit des schwer löslichen Salzes in reinem Wasser, und ε die E. M. K. zwischen den beiden Metallen in ihren normalen Lösungen, so ist

$$\varepsilon = 0{,}1136 \log \frac{a}{c_0}.$$

So ergiebt sich für die Reaktion



$$2\,HBr + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,AgBr + H_2$$

die Konzentration der Bromwasserstoffsäure nach Eintritt des Gleichgewichtes $c_0 = 14{,}8$, für die analoge Gleichung mit Salzsäure $c_0 = 110$ normal, beide also unrealisirbar.

Bei Jodwasserstoff, also in der Gleichung



$$2\,AgJ + H_2 \rightleftarrows 2\,Ag + 2\,HJ$$

liegt das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Silber in messbarem Konzentrationsgebiet. H. Danneel[1] hat das Gleichgewicht durch Schüttelversuche bestimmt und gefunden, dass Silber- und Wasserstoff in einer Jodwasserstoffsäure von 0,043 normal bei 13° im Gleichgewicht sind. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten, sowohl durch Schütteln von Jodwasserstoffsäure mit Silber, wie von einer Jodsilbersuspension mit Wasserstoff erreicht, die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 waren auf beiden Seiten konstant und gleich, ihr Verhältniss war gleich der Gleichgewichtskonstanten K. Berechnet man aus den Gleichgewichtsversuchen die Löslichkeit des Jodsilbers, so ergiebt sich $0{,}567 \times 10^{-8}$.

Zur Prüfung der Energieformel wurden Ketten des Typus



$$Ag \mid AgJ + HJ \mid HJ \mid H_2$$

gemessen, ergaben aber bei allen Konzentrationen Werthe, die um etwa 0,02 grösser im Sinne der Silberabscheidung waren, als sich aus der Formel berechnet. Um diese Diskrepenz zu erklären, werden genaue Messungen über das Verhalten der Wasserstoffelektrode in Jodwasserstoffsäure nöthig sein.

Nernst'sche Formel. — Wie S. 57 bemerkt wurde, ist die thermodynamische Bestätigung der aus der osmotischen Theorie abgeleiteten Formeln und Gesetze von besonderer Wichtigkeit. Auf S. 61 sahen wir, wie Lewis auf thermodynamischem Wege zu einer Gleichung für die Konzentrationsketten gelangte, die mit der Nernstschen Formel identisch war, sowie zu einer Formel für das Potential Metall | Metallsalzlösung, die mit der allgemeinen Nernst'schen Energieformel identisch wird, wenn man die Volumkorrektion, die dem Eigenvolumen der Moleküle des Lösungsmittels Rechnung trägt, mit in den Ausdruck für die Lösungstension hineinbringt, so dass die Lewis'sche Formel auch für andere Lösungsmittel als Wasser anwendbar wird, aber wegen mangelnder Kenntniss des von den Molekülen des Lösungsmittels eingenommenen Raumes nicht geprüft werden kann.

Auf S. 98 besprachen wir ferner eine Arbeit von Jahn über Dissociationsgrad und Dissociationsgleichgewicht; gegen deren Ableitungen sind dem Verf. brieflich Einwendungen gemacht worden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 415—444; Zeitschr. f. Elektrochem. **6**. 293—295.

die sich zum Theil gegen die Nernst'sche Formel richteten. H. Jahn leitet deshalb die Nernst'sche Formel in seiner Entgegnung (Dissociationsgrad und Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte[1]) auf einem anderen Wege ab, als ihn Nernst selber eingeschlagen hatte. Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung hat Jahn bereits früher berechnet,[2] hier wird die Formel für die Konzentrationsketten abgeleitet. In einem gleichmässig temperirten Diffusionscylinder, dessen Achse der x-Achse parallel ist, ist die auf jedes Molekül wirkende treibende Kraft

$$-\frac{dF}{dx},$$

wenn F die freie Energie eines gelösten Moleküls ist. Letztere ist aber gleich Gesammtenergie u minus Temperatur mal Entropie Ts, und da nach Planck

$$s = \sigma - R \log C$$

ist (σ eine von der Konzentration unabhängige Funktion des äusseren Druckes und der Temperatur, C die Konzentration), so ist

$$F = u - T\sigma + RT \log C$$

$$-\frac{dF}{dx} = -\frac{RT}{C} \cdot \frac{dC}{dx},$$

weil u und $T\sigma$ als unabhängig von x bei der Differentiation fortfallen. Die Anzahl N'_A, N'_K und N' der Anionen, Kationen und neutralen Moleküle (Beweglichkeit derselben sei u, v und w, ihre Konzentrationen C_A, C_K und C), die infolge des Konzentrationsgefälles durch den Querschnitt 1 getrieben wird, ist

$$N'_K = -uRT\frac{dC_K}{dx}$$

$$N'_A = -vRT\frac{dC_A}{dx}$$

$$N' = -wRT\frac{dC}{dx}.$$

Beträgt das Potential der gesammten freien Elektricität φ, das ja nur auf die Ionen wirkt, so ist die infolge des Potentialgefälles durch den Querschnitt getriebene Anzahl ($\varepsilon = 96630$ Coulombs)

$$N''_K = -u\varepsilon C_K\frac{d\varphi}{dx}$$

$$N''_A = +v\varepsilon C_A\frac{d\varphi}{dx},$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 1—10.
2) Jahrb. **5**. 168.

also die gesammte Menge

$$N_K = -uRT\frac{dC_K}{dx} - u\varepsilon C_K\frac{d\varphi}{dx}$$

$$N_A = -vRT\frac{dC_A}{dx} + v\varepsilon C_A\frac{d\varphi}{dx}$$

$$N = -wRT\frac{dC}{dx}.$$

Nur die freien Ionen sind für den Strom maassgebend, und da $C_K = C_A$, so ist, da jedes Ion $-\varepsilon$ resp. $+\varepsilon$ Elektricität transportirt,

$$J = -\varepsilon(u-v)RT\frac{dC_K}{dx} - \varepsilon^2(u+v)C_K\frac{d\varphi}{dx}$$

oder im stromlosen Zustand

$$-\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{u-v}{u+v}\,\frac{1}{C_K}\cdot\frac{dC_K}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{u-v}{u+v}\,\frac{d\log C_K}{dx}.$$

Dies ist die Nernst'sche Differentialgleichung, die natürlich nur für verdünnte Lösungen gilt.

Nach Ansicht Millners ist bei den bisher (bis Mai 1900) für die Nernst'sche Formel gegebenen thermodynamischen Beweisen der zweite Hauptsatz nicht ganz streng richtig benutzt worden; er giebt deshalb einen neuen Beweis, der auf einem Kreisprozess begründet ist (Notiz über die Theorie des Lösungsdruckes).[1] In zwei Gefässen, die durch eine für Wasser und NO_3-Ionen durchlässige, für Silberionen undurchlässige Membran getrennt sind, und durch je eine in einem Ansatz befindliche, für Silbernitrat undurchlässige, für Wasser durchlässige Membran mit einem dritten Gefäss in Verbindung stehen, befindet sich Silbernitratlösung von verschiedener Konzentration und je eine Silberelektrode. Den Elektroden wird Strom entnommen und die Konzentrationsänderung durch Verschieben der beiden halbdurchlässigen Membrane ausgeglichen und gemessen. Man gelangt so zu dem Ausdruck für die elektromotorische Kraft zwischen Elektrode und Elektrolyt

$$\varphi = \frac{1}{n\varepsilon}\cdot\int_P^{p_1} v\,dp,$$

worin $n\varepsilon$ die Elektricitätsmenge ist, die zur Abscheidung eines Grammmoleküls des Metalles nöthig ist, P der Druck, mit dem die Metalle Ionen zu bilden bestrebt sind, p_1 der osmotische Druck und v das Volumen. Bei Anwendung der Gasgesetze geht diese Gleichung bekanntlich in die Nernst'sche über.

1) Phil. Mag. (5) **49**. 417—423.

R. A. Lehfeldt wendet sich in einer kurzen Notiz: Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes[1] gegen die Nernst'sche Formel aus zwei Gründen. Erstens sei der aus den Le Blanc'schen Zersetzungspunkten berechnete Lösungsdruck für Palladium ($1,5 \times 10^{-36}$) so klein, dass er die „Ableugnung der ganzen Molekulartheorie involviren würde", da die Grössenordnung der Flüssigkeitsmoleküle 10^{-8} sei, und „der Druck ein statischer Effekt ist, und seine Entstehung dem Stoss zahlreicher Moleküle verdankt". Zweitens berechnet Verf. aus der Lösungstension des Zinks die Flächendichte der elektrischen Doppelschicht, und findet, dass „1,27 g Zink pro qcm in Lösung gehen müssen, damit der dem Metall zugeschriebene Lösungsdruck zu stande kommt", was offenbar nicht der Fall sei. Beide Aussetzungen beruhen aber auf Irrtum, wie F. Krüger[2] in einer Erwiderung hervorhebt. Abgesehen davon, dass an so geringen Drucken kein Anstoss zu nehmen ist, da man ein solches Gleichgewicht nicht als ein statisches, wie Lehfeldt annimmt, sondern als ein kinetisches auffassen muss, ist auch die Lösungstension des Palladiums den Werthen der Zersetzungsspannung nicht zu entnehmen, da das Potential des Palladiums wegen der gelösten Gase und Unkenntnis der Ionenkonzentration des Pd bisher nicht einwandsfrei bestimmt werden kann. Für die Berechnung der durch den Lösungsdruck in die Lösung hineingetriebenen Zinkmenge hat Lehfeldt falsche Voraussetzungen benutzt; Krüger stellt eine neue Berechnung nach der Formel

$$\frac{\text{Flächendichte}}{\text{Kapazität pro qcm}} = \text{Potentialdifferenz}$$

an, und erhält unter Benutzung der Zahlen 0,5 für letztere und 20 Mikrofarad für die Kapacität die Zahl 3×10^{-9} g Zn pro qcm (statt der von Lehfeldt erhaltenen 1,27). Hieran knüpft sich eine kurze Polemik zwischen Lehfeldt[3] und Krüger[4] (vergl. S. 167), die aber nichts Bemerkenswerthes enthält.

In einer anderen Arbeit Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck leitet R. A. Lehfeldt[5] mit Hülfe eines thermodynamischen Kreisprozesses, dessen Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, eine Formel für die E. M. K. von Konzentrationsketten mit Ueberführung ab:

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 360—363; Phil. Mag. **48**. 430—433 (1899).
2) Ib. **35**. 18—22.
3) Ib. **35**. 369.
4) Ib. **36**. 89—90 (1901).
5) Ib. **35**. 257—282.

$$E = \frac{RT(1-x)}{r\varepsilon}\left[(n-1)(\gamma_2-\gamma_1)+\int_{c_1}^{c_2}(1+\gamma n+\gamma)\frac{dc}{c},\right] \quad (1)$$

in der E die elektromotorische Kraft, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, x die Ueberführungszahl des Kations, n die Zahl der Ionen, die aus einem Molekül des Elektrolyten entstehen, r das kleinste gemeinschaftliche Vielfache der Ionenwerthigkeit, $\varepsilon = 96\,630$ Coulombs und c_1 und c_2 die Konzentrationen des Elektrolyten, γ_1 und γ_2 die Dissociationsgrade im Anoden- resp. Kathodengefäss bedeuten. Für $\gamma = 1$, also vollständige Dissociation, geht die Gleichung (1) in die schon früher thermodynamisch abgeleitete Gleichung

$$E = RT\frac{(1-x)^2}{r\varepsilon}\log\frac{c_1}{c_2}$$

über. Die Formel ohne Ueberführung, wo also zwischen den verschieden konzentrirten Lösungen eine unpolarisirbare Elektrode sich befindet, ergiebt sich aus der Formel (1), dividirt durch den Ausdruck $1-x$. Verf. schliesst aus seinen Formeln, dass die E. M. K. einer Kette vom gesammten osmotischen Druck, nicht von dem des Metallions allein abhängt. Die übrigen Ableitungen des Verf. können nur erwähnt werden. So wird eine graphische Darstellungsweise der E. M. K. beschrieben, aus der abgeleitet wird, dass die E. M. K. nicht der Ausdehnungsarbeit $P\,d\,v$ proportional ist, sondern dem umgekehrten Integral

$$E = \frac{1-x}{r\varepsilon}\int_{P_1}^{P_2} V\,d\,P.$$

Siehe auch folgendes Referat. Ferner berechnet Verf. die Lösungstension des Zinks zu 20000 statt 10^{19}, diejenige der Alkalimetalle zu 60- bis 80000. — Verf. stellt eine Anzahl früherer Messungen von Zinkchlorid- und Zinksulfat-Konzentrationsketten zusammen, denen er eigene Messungen hinzufügt; für letztere sind zwei ⊣-Röhren benutzt, deren seitliche Ansätze durch eine weitere Glasröhre, die ein Diaphragma enthält, mit Gummischlauch abgedichtet, verbunden sind. Die in ausgedehnten Tabellen zusammengetragenen Resultate sind in einer Kurventafel aufgezeichnet. Verf. berechnet aus den Zahlen, die sich auf 0,001- bis 20 normale Lösungen erstrecken, aus seiner Formel den osmotischen Druck und das Produkt Druck $\times$ Volumen, und findet, dass ähnliche Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz vorhanden sind, wie bei den komprimirten Gasen. Es ergiebt sich:

g-Aequiv. pro Liter	Zinkchlorid		Zinksulfat	
	Osm. Druck P. in Atm.	P. V.	Osm. Druck	P. V.
0,01	0,658	65,8	0,396	39,6
0,1	6,63	66,3	3,34	33,4
1	63,7	63,7	24,0	24,0
2	123,6	61,8	47,7	23,8
3	193	64,3	83,5	27,8
4	270	67,5	137	34,2
6	446	74,3	263	43,8
10	1006	100,6	—	—
14	2029	144,8	—	—
18	3396	188,5	—	—
20	4207	210,3	—	—

Verf. meint, dass in den unregelmässigen Schwankungen beim Zinkchlorid die gemeinsame Wirkung der abnehmenden Dissociation des Salzes und der wachsenden Abweichung vom Boyle'schen Gesetz zum Ausdruck kommt. Der Wert P. V./i (i der van't Hoff'sche Faktor) wächst mit wachsender Konzentration. Zinksulfat zeigt dagegen in dem Werth P. V., sowie in P. V./i ein ausgesprochenes Minimum, und folgt derselben Regel wie die gewöhnlichen Gase, die erst nach der Seite der geringeren Elasticität abweichen, dann ein vollkommenes Gas abgeben, um schliesslich, wenn das spezifische Volumen sehr klein geworden ist, nach der andern Seite abzuweichen.

In einer Erwiderung zu Lehfeldt's Arbeit weist F. Krüger[1] (Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck) darauf hin, dass die Gleichung (1) S. 166 bei Verwendung der Dissociationsisotherme für binäre Elektrolyte zu der von Nernst aufgestellten Gleichung

$$E = \frac{2\,RT(1-x)}{r\,\varepsilon} \ln \frac{\gamma_2\, C_2}{\gamma_1\, C_1}$$

führt. Lehfeldt's Gleichung lässt sich nur unter Benutzung der Dissociationsisotherme integriren, während für die Integration der Nernst'schen Formel das Massenwirkungsgesetz nicht erforderlich ist, wie ja auch Jahn ohne Benutzung desselben die Nernst'sche Gleichung auf einem andern Wege abgeleitet hat. Uebrigens sei in der Ableitung Lehfeldt's das Massenwirkungsgesetz implicite enthalten.

Im vorigen Jahre[2] hat L. Kahlenberg Potentiale in nichtwässerigen Lösungen gemessen und darauf hingewiesen, dass zur Prüfung der Nernst'schen Formel die Leitfähigkeitsmessungen fehlten. In-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 87—89 (1901).
2) Jahrb. **6**. 157.

zwischen sind solche von Lincoln veröffentlicht worden.[1] L. Kahlenberg prüfte nun die Formel

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,058}{n} \log \frac{S_1 \mu_1}{S_2 \mu_2}$$

wo μ die Leitfähigkeit, S die Konzentration des Salzes und folglich $S \frac{\mu_x}{\mu_\infty}$ die Ionenkonzentration C ist, in einer Arbeit Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nichtwässerigen Lösungen ihrer Salze[2] an den Ketten:

1. + Ag | 0,1 n $AgNO_3$ in Pyridin — 0,01 n $AgNO_3$ in Pyridin | Ag—
2. + Ag | 0,1 n $AgNO_3$ in „ — 0,002 „ „ „ | Ag—
3. + Ag | 0,1 „ „ „ „ — 0,001 „ „ „ | Ag—
4. + Ag | 0,125 n $AgNO_3$ in Acetonitril — 0,0078 $AgNO_3$ in Acetonitril | Ag —
5. + Cd | 0,0202 CdJ_2 in Acetonitril — 0,00466 CdJ_2 in Acetonitril | Cd —

Die Resultate enthält folgende Tabelle:

	Leitfähigkeit der verdünnten Lösung	Leitfähigkeit der konzentrirteren Lösung	Spannung gef.	Spannung ber.
1.	24,7	31,57	0,035	0,052
2.	24,7	41,8	0,061	0,085
3.	24,7	47,5	0,076	0,099
4.	54,5	118,3	0,046	0,050
5.	33,7	37,7	0,032	0,017

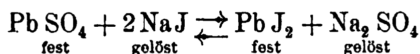
Jedenfalls sind die zur Berechnung nöthigen Daten, wie Dissociationsgrad, Wanderungsgeschwindigkeiten (aus denen die hier vernachlässigte Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Lösungen zu ermitteln wäre) nicht sicher genug bekannt, um einen Schluss über die Anwendbarkeit der Nernst'schen Formel aus diesen negativen Ergebnissen zu ziehen. Verf. setzt die Untersuchungen weiter fort.

Die treibende Tendenz physikalisch chemischer Reaktionen und ihr Temperaturkoeffizient lautet die Ueberschrift einer rein mathematischen Arbeit von Th. W. Richards[3], deren Inhalt im Auszug schwer wiederzugeben ist, weshalb wir uns auf die Mitteilung der vom Verf. gegebenen Zusammenfassung beschränken müssen. 1. Das Studium des Druckes liefert eine direktere Methode zur Beschreibung eines Reaktionsverlaufes als das Studium von

1) Jahrb. **6**. 72.
2) Journ. of physic. Chem. **4**. 709—714.
3) Ib. **4**. 383—393.

Volumen, Konzentration, Entropie. 2. Mit dem Ausdruck „Reaktionsmetatherme“ wird der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichtsverhältnisses physikalisch-chemischer Reaktionen bezeichnet, ausgedrückt in Drucken. 3. Das zweite Glied einer vom Verf. aufgestellten Gleichung enthält stets die Wärmetönung der Reaktion, ob der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, und ist deshalb ein mathematischer Ausdruck des Theorems von Maupertuis oder Le Chatelier. 4. Deshalb stellt sein logarithmischer Werth die treibende Energie der Reaktion dar. 5. Die Zergliederung der Gleichung zeigt, dass der Antheil jeder Substanz an der Reaktion als Logarithmus seines „physikochemischen Potentials“ mal ihrem thatsächlichen Druck zu betrachten ist. 6. Die Reaktionsmetatherme vereinfacht sich zur Reaktionsisobare oder Reaktionsisochore, je nachdem Druck oder Volumen während der Reaktion konstant sind. 7. Für die rechnerische Verwerthung von Daten, die unter konstantem Druck erhalten sind, eignet sich besonders die Reaktionsisobare, für diejenige aus Daten unter konstanten Volumen ist es dagegen praktischer, die reagirenden Substanzen durch die Konzentrationen gemäss der van't Hoff'schen Gleichung auszudrücken.

In der S. 91 erwähnten Arbeit von A. Findlay[1] Theorie der fraktionirten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie entstand das Bedürfniss, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$\underset{\text{fest}}{PbSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{2\,NaJ} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbJ_2} + \underset{\text{gelöst}}{Na_2SO_4}$$

zu bestimmen, die nach S. 91 dafür maassgebend ist, ob und inwieweit sich die Bleisalze des Jods und der Schwefelsäure durch fraktionierte Fällung trennen lassen. Diese Bestimmung enthält zugleich eine Bestätigung der van't Hoff'schen Formel. Für diese Reaktion sollte das Verhältnis $\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ konstant sein, wenn man Bleisulfat und Bleijodid mit verschieden konzentrirten Lösungen von Natriumjodid und Natriumsulfat schüttelt. Es zeigte sich, dass der Dissociationsgrad berücksichtigt werden musste, da man es mit der Ionenreaktion



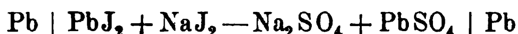
$$\underset{\text{fest}}{PbSO_4} + 2\bar{J} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbJ_2} + \overline{\overline{SO}}_4$$

zu thun hat. Berechnung der Dissociation der beiden Na-Salze in gemeinsamer Lösung nach Mac Gregor's Methode und Benutzung der so erhaltenen Werthe ergaben eine ziemlich gute Konstanz für den Werth:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 34. 409—436.

$$\frac{\alpha_1{}^2 (NaJ)^2}{\alpha_2 (Na_2SO_4)} = \frac{(\bar{J})^2}{(\bar{S}\bar{O}_4)}$$

und zwar schwankte die Gleichgewichtskonstante zwischen 0,25 und 0,3; auch hier schien die Konzentration noch von Einfluss, vielleicht weil die aus der Leitfähigkeit berechneten nicht die richtigen Dissociationsgrade sind. Für die elektrometrische Messung wurden, da Messung der der Reaktion entsprechenden Ketten



$$Pb \mid PbJ_2 + NaJ_2 - Na_2SO_4 + PbSO_4 \mid Pb$$

wegen des unbekannten und der Berechnung unzugänglichen Potentialsprunges zwischen den beiden Lösungen keine verwerthbaren Resultate gaben, die beiden Teile dieses Elementes, mit verschiedener Anionenkonzentration, gegen Normalelektroden gemessen und aus den so erhaltenen Werthen die E. M. K. obiger Kette kombinirt. Berechnet man die Gleichgewichtskonstante k aus der Formel

$$\pi = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{k}{a},$$

wo π die Potentialdifferenz, a das Konzentrationsverhältniss beim Versuch ist, so findet sich $k = 0{,}24$ bis 0,28, wie oben. Berechnet man umgekehrt aus $k = 0{,}25$, wie durch Schüttelversuche für $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Lösungen gefunden war, die E. M. K., so erhält man in guter Uebereinstimmung:

a	π ber.	π beob.
0,1103	0,0105	0,010
0,2060	0,0025	0,002
0,02942	0,0274	0,028
0,05496	0,0194	0,02

Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung. — Zum Theil haben wir die thermodynamischen Arbeiten, betreffend Stromerzeugung, schon S. 57 ff. und S. 162 erwähnt.

Aus dem Nachlass von H. Luggin hat F. Haber eine Methode: Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse[1] veröffentlicht, die auf der Benutzung der freien Energie und der Temperatur als Koordinaten beruht und so die Aenderung der freien Energie mit der Temperatur veranschaulicht. Die freie Energie tritt gemäss der Helmholtz'schen Formel als Summe zweier Grössen auf. deren eine von der Temperatur abhängig ist, die andere, die Wärmetönung, als unabhängig von derselben angesehen wird, was aller-

1) Physik. Zeitschr. 1. 361—371.

dings nur annähernd richtig ist. Die Anwendbarkeit der Methode wird an der Thalliumkettte (Bredig-Knüpfer[1]) und an der Beziehung zwischen Löslichkeit und Bildungswärme nach Bodländer[2] demonstrirt.

M. Couette entwickelt in einer Arbeit: Ueber die osmotische Theorie von Ketten[3] eine thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz von Konzentrationsketten, deren Berechnungen andere Werte liefern als die Formel von Nernst (also falsche, da die Nernst'sche Formel oft genug bestätigt ist). Verf. geht von dem Gesetz von Pellat aus, nach welchem die Potentialdifferenz zwischen Metall und der betreffenden Metallsalzlösung Null ist, und kommt zu dem Schluss, dass die Nernst'sche Formel nur dann mit dem Versuch zusammenfallende Resultate liefert, wenn diese mit den aus dem Pellat'schen Gesetz gezogenen Schlüssen zusammenfallen.

In einer interessanten Arbeit: Zur Theorie der Thermoelektricität der Elektrolyte entwickelt A. H. Bucherer[4] eine Theorie der in ungleich temperirten Elektrolyten auftretenden Kräfte auf thermodynamischer Grundlage, deren Einzelheiten im Auszug leider nicht wiederzugeben sind. Zunächst wird unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf des Elektrolyten und der Konstanz des Werthes: ›spez. Volumen mal osmotischem Druck‹ für die gelöste Substanz, welche Annahmen experimentell nicht zu beweisen, wenn auch plausibel sind, eine Gleichung abgeleitet für elektrische Arbeit, die gewonnen wird, wenn ein ganzes elektrochemisches Aequivalent von der Temperatur T_1 auf T_2 durch den Strom transportirt wird, und eine zweite Gleichung, die der Ueberführungszahl Rechnung trägt. Verf. bringt sodann eine weitere Betrachtung, bei der obige Annahmen unnöthig sind. In einem mit einem Elektrolyten gefüllten Rohre vom Querschnitt gleich 1 wirke zwischen zwei Querschnitten mit der Temperaturdifferenz dT die Kraft dP. Bei Konstanz der Konzentration ist die Arbeit dW, die diese Kraft an einem Mol leistet, das von $T + dT$ nach T transportirt wird

$$dW = V\,dP = V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

oder unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes

$$dW = \left(\frac{\partial Q}{\partial \log V}\right)_T \frac{dT}{T}.$$

1) Jahrbuch 5. 117.

2) Ib. 5. 21.

3) Journ. de Phys. 9. 200—208, 269—279.

4) (Wied.) Ann. d. Physik. (4) 3. 204—209.

Durch Betrachtung zweier gegeneinander geschalteter Clarkelemente gelangt Verf. zu der allgemeinen Gleichung für die Thermokraft E in elektrischem Maasse

$$E = \frac{4{,}35 \times 10^{-5}}{2\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) \frac{\partial Q}{\partial \log V} \frac{dT}{T},$$

worin wie oben V das spezifische Volumen ist, ferner γ die Anzahl der Valenzen, mit welchen das metallische Element des Elektrolyten an den nichtmetallischen Theil gebunden ist, und N die Ueberführungszahl bedeutet. Unter Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für den gelösten, dissociirt gedachten Elektrolyten ergiebt sich die von Duane[1] auf Grund der Nernst'schen Theorie abgeleitete Formel

$$E = \frac{4{,}35 \times 10^{-5}}{\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N - 1) R dT.$$

Mit der Wärmeauf- resp. -abnahme an den Elektroden einer stromliefernden Zelle beschäftigt sich die Arbeit: Thermodynamik der Voltazellen von H. S. Carhart.[2] Von der Helmholtz'schen Gleichung ausgehend leitet Verf. die Gleichung

$$I \cdot dH = T \cdot dq \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_p + \left(\frac{dE}{dT}\right)_n \right]$$

ab, in der T die absolute Temperatur, $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ resp. $\left(\frac{dE}{dT}\right)_n$ die Temperaturkoeffizienten an der positiven resp. negativen Seite der Zelle sind, wenn die Temperatur der anderen Seite als konstant angesehen wird, dH die Wärmemenge, welche aufgenommen und abgegeben wird, wenn während des Durchgangs von dq-Elektricität die Temperatur der Zelle konstant gehalten wird. Sind $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ und $\left(\frac{dE}{dT}\right)_n$ gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen, oder sind beide Null, so ist auch der Unterschied zwischen Wärmetönung und E. M. K. Null; so ist der Temperaturkoeffizient der Kupferauflösung $Cu \rightarrow CuSO_4 = -0{,}00073$, der der Zinkauflösung $Zn \rightarrow ZnSO_4 = -0{,}00079$, und da sich im Daniellelement beide entgegenwirken, hat dieses einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten; das Element $Fe \mid FeSO_4 - CuSO_4 \mid Cu$ hat nur auf der Kupferseite eine thermoelektrische Kraft, in dem Element $Ni \mid NiSO_4 - CuSO_4 \mid Cu$ sind beide thermoelektrischen Kräfte der Auflösung von entgegengesetztem Vorzeichen, sie addiren sich also. In diesem letzten Falle ist der Temperaturkoeffizient sehr gross, etwa

1) Jahrb. **4**. 64.
2) Physic. Review **11**. 1—13.

+ 0,8 %, das Element kühlt sich also bei der Stromlieferung ab. Verf. beobachtete an Daniellzellen mit 10 prozentigen Lösungen die Temperaturerhöhung mittels Thermometer und Eisenkonstantandraht-Thermoelementen bei Durchgang von 72 Coulombs zu 0,165°, während sich aus dem Temperaturkoeffizienten und der Wärmekapacität der beiden Hälften 0,160° berechnet.

Hier sei eine Arbeit von R. Gahl, Studien zur Theorie der Dampfdrucke erwähnt,[1] in der eine Methode zur Messung sehr kleiner Partialdampfdrucke bis zu 0,001 mm Hg (bei längerer Versuchsdauer noch weniger) beschrieben wird. Da diese interessante Arbeit keine Awendungen auf speziell elektrochemisch-energetische Fragen enthält. müssen wir uns mit dem Hinweis begnügen. Es sei nur noch bemerkt, dass Verf. auf Grund der Helmholtz'schen Gleichung über die Beziehung zwischen Wärmetönung und freier Energie aus Gefrierpunktserniedrigungen mittels einfacher Integrale die Dampfspannungserniedrigungen berechnen konnte, und die Übereinstimmung der so erhaltenen Werthe mit seinen Dampfspannungsmessungen im Fall der Salzsäure konstatiren konnte. Ferner wurde die Hydratbildung der Schwefelsäure behandelt. Verf. betont, dass sich aus der Duhem'schen Gleichung $n_1 \, d \ln p_1 + n_2 \, d \ln p_2 \ldots = 0$, worin n die Anzahl der Moleküle der verschieden gemischten Stoffe, p ihre Partialdrucke bedeuten, alles entnehmen lässt, was wir über den Zusammenhang der Partialdampfspannungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff wissen.

Die Helmholtz-Gibbs'sche Formel

$$E = q \pm T \frac{dE}{dT}$$

wurde an der Chlorknallgaskette von J. Akunoff[2] experimentell bestätigt. Die E. M. K. der Chlorknallgaskette, gemessen in KCl-Lösung mit einer platinirten Wasserstoffplatin- und einer blanken Chlorplatinelektrode, ergab sich bei 0° zu 1,37125 Volt, bei 36° zu 1,34221 Volt, womit sich $\frac{dE}{dT}$ zu —0,00085 Volt berechnet. Für 18° ergiebt sich $E_{18} = 1{,}35685$ Volt $= 31357$ Kal., $T\frac{dE}{dT} = 5750$ Kal., also $q = 37107$ Kal., während sich aus thermochemischen Daten (die Verdünnungswärme der Salzsäure in KCl-Lösung wurde neu bestimmt) 37680 Kal. ergeben. Die kleine Abweichung beruht wahrscheinlich auf einer Veränderlichkeit der Chlorelektrode, die auch bei den Versuchen beobachtet wurde.

1) Dissert. Göttingen 1900.
2) Zeitschr. f. Elecktroch. 7. 354—356.

Der Temperaturkoeffizient von Zellen III. Art., wie des Clarkelementes, dessen gesättigte Zinksulfatlösung bei 39° die bekannte Umwandlung erleidet (s. Normalelemente), lässt sich aus der Wärmetönung q der Umwandlung, der Umwandlungstemperatur P in absoluter Zählung aus der Formel

$$E = q\frac{P-T}{P}; \frac{dE}{dT} = -\frac{q}{P}$$

berechnen. E. Cohen hat für das Clarkelement, von dem genaue Messungen vorliegen, in einer Arbeit: Theorie der Umwandlungselemente dritter Art, erste Mittheilung,[1] die Rechnung durchgeführt. Der Vorgang, der beim Durchgang von 96630 Coulombs stattfindet, kann bei der Umwandlungstemperatur durch die Gleichung

$$\frac{1}{2}\left[\frac{a}{a-6}\,ZnSO_4\,6\,H_2O + \frac{a}{(a-6)(a-7)}\,ZnSO_4\,a\,H_2O = \frac{a}{a-7}\,ZnSO_4\,7\,H_2O\right]$$

ausgedrückt werden, in der a die Anzahl der Wassermoleküle bedeutet, die dazu nöthig sind, um mit einem Mol $ZnSO_4$ als $ZnSO_4\,6\,H_2O$ eine gesättigte Lösung bei der Temperatur t zu bilden. Zunächst werden die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate bestimmt und völlige Übereinstimmung mit Callendar und Barnes gefunden. Sodann wird q aus den Thomson'schen Daten durch Extrapolation zu — 3609 für 18°, aus eigenen Versuchen zu — 3752 Kal. für 39° bestimmt. Es ergiebt sich so $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39^0} = -0{,}52$ Millivolt, während aus den Jäger'schen Messungen — 0,50 Millivolt folgt (vgl. auch S. 211 u. 213).

H. T. Barnes macht einige Bemerkungen zu dieser Arbeit[2], die sich jedoch auf im obigen Referat nicht Erwähntes beziehen.

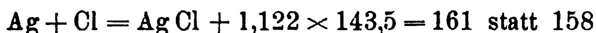
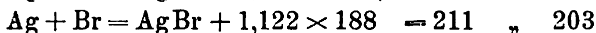
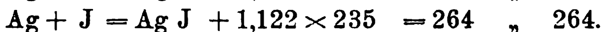
Verschiedenes zur Theorie der Stromerzeugung. — Eine ganz neue Theorie der chemischen Affinität stellte W. Vaubel auf.[3] Er trennt die Wärmetönung in zwei Summanden, deren ersterer, den er Gravitoaffinität nennt, sich aus dem Atom- bezw. Molekulargewicht der entstehenden Substanz durch Multiplikation mit 1,122 ergeben soll, der zweite dagegen, die Elektroaffinität, sich aus der freien Energie berechnet. In einigen Fällen ist die Elektroaffinität fast Null, so berechnet sich für die Reaktion $N_2O_4 = 2\,NO_2$ die

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 179—186; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **1899/1900**. 361—370.

2) Journ. of physic. Chem. **4**. 306.

3) Chem. Zeitung **24**. 764—765.

Gravitoaffinität zu $2 \times 46 \times 1{,}122 = 104{,}9$, während Berthelot 106 kal. fand; ferner findet sich für die Reaktionen


$$Ag + Cl = AgCl + 1{,}122 \times 143{,}5 = 161 \text{ statt } 158$$

$$Ag + Br = AgBr + 1{,}122 \times 188 = 211 \quad " \quad 203$$

$$Ag + J = AgJ + 1{,}122 \times 235 = 264 \quad " \quad 264.$$

Bei der Mitbenutzung der freien Energien, die z. T. den Zersetzungsspannungen entnommen sind, lässt die Theorie aber im Stich und nöthigt den Verf., für die Reaktionen entweder ad hoc gemachte Hypothesen aufzustellen (z. B. unter Annahme einer $(H_2O)_6$-Bildung bei der Knallgaskette) oder er muss Zahlen von 328 und 352 oder 502 und 542 für eine gute Uebereinstimmung erklären.

In Folge einiger Kritiken seiner Arbeiten von Küster, Bodländer etc., die nicht nach Wunsch ausgefallen sind, besonders aber einer Kritik von Thiel[1] an der von Vaubel im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit: Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation,[2] die absichtlich in diesem Jahrbuch nicht erwähnt wurde, veröffentlicht Vaubel eine Entgegnung: Meine theoretischen Arbeiten und die Kritik,[3] in der er alles noch einmal wiederholt und die günstigen Kritiken über seine Arbeiten als Entgegnung zusammenträgt, wie die in der Revue générale de Chimie pure et appliquée, die von Biltz und F. Fischer u. a.; ob das Referat von Wog[4] zustimmend sein soll, ist nicht zu entscheiden, die Länge des Referates spricht dafür, doch ist es nicht klar, ob Wog durch die durchgängige Verwechslung von Volt und Volumen andeuten will, dass es für die Richtigkeit der Entwicklungen Vaubel's ganz gleichgültig sei, ob man Volt oder Volumen schreibt.

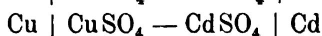
Die sehr umfangreiche Arbeit von O. Lodge: Ueber die Streitfrage über die Kontaktkraft nach Volta[5] enthält eine sehr eingehende und gründliche Besprechung der Frage, im Allgemeinen referirend gehalten, doch auch manche neue Messungen enthaltend. Der Umfang der Arbeit macht ein eingehendes Referat unmöglich. Die ersten Kapitel behandeln die thermodynamischen Gesetze, die Grunderscheinungen der Kontaktelektricität und Betrachtungen über die Grösse der Atome. Die weiteren Kapitel behandeln den gegenwärtigen Stand der Streitfrage, einige neue Anschauungen über den Mechanismus der chemischen Kontaktkraft

1) Journ. prakt. Chem. (2) **61**. 141—150.
2) Chem. Zeitung **23**. 764—765.
3) Ib. **24**. 371—373.
4) Chem. Cenlralblatt **1900**. II. 817—818.
5) Phil. Mag. (5) **49**. 351—383, 454—475.

und die Bedeutung der osmotischen Gesetze für die Frage. Fortsetzung wird angekündigt.

T. S. Moore hat die Reversibilität der Ketten[1]


$Cu \mid CuSO_4 — ZnSO_4 \mid Zn$


$Cu \mid CuSO_4 — CdSO_4 \mid Cd$


$Cu \mid CuCl_2 — ZnCl_2 \mid Zn$


$Cu \mid CuCl_2 — CdCl_2 \mid Cd$

und des Clarkelementes dadurch nachgewiesen, dass er den Widerstand dieser Ketten bei Stromdurchgang in beiden Richtungen gemessen, daraus die E. M. K. berechnet, und somit die Unabhängigkeit derselben von der Stromrichtung erwiesen hat, woraus folgt, dass die Ketten vollkommen reversibel sind.

A. Campetti bestimmte in einer Arbeit die Potentialdifferenz zwischen einem festen Salze und einer Lösung desselben,[2] indem er Quecksilberelektroden in zwei verschieden konzentrirte Lösungen desselben Salzes brachte und zwischen die Lösungen einen Krystall desselben Salzes schaltete. Gemessen wurden $CuSO_4$ und NaCl, und die E. M. K. von Ketten

Hg | conc. Lösung — festes Salz — verd. Lösung | Hg

gleich Null gefunden. Da Ref. die Messanordnung nicht kennt, da ihm die Originalarbeit nicht zur Verfügung steht, kann er über die Richtigkeit der aus den Messungen gezogenen Schlüsse nicht urtheilen; es scheint dem Ref., dass das Resultat zu selbstverständlich war, um überhaupt Schlüsse daraus zu ziehen. Verf. findet, dass zwischen dem Krystall und einer gesättigten Lösung keine, zwischen Krystall und verdünnter Lösung jedoch eine Potentialdifferenz von der Richtung und Grössenordnung wie zwischen konzentrirter und verdünnter Lösung herrscht.

Ueber die elektromotorische Kraft der Strömungsströme in versilberten Glasröhren[3] lautet eine Arbeit von K. Zakrzewski. Durch eine innen mit Silber ausgekleidete Kapillare wird Wasser oder eine wässerige Salzlösung getrieben, und an Platinelektroden in unmittelbarer Nähe der Enden der Kapillare die E. M. K. gemessen. Die E. M. K. ist proportional dem Druck, mit dem das Wasser hindurchgetrieben wird, und nimmt mit der Entfernung der Elektroden von den Kapillarenden ab. Die Erklärung ist die, dass Wasser sich bei der Berührung mit dem Silber positiv ladet, und seine Ladung an die Elektrode abgiebt. Die Beobachtung

1) Phil. Mag. (5) **49**. 491—496.
2) Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **9**. II. 27—31; Beibl. z. Wied. Ann. **24**. 1312.
3) Anz. Akad. Wiss. Krakau. **1900**. 225—227; Beibl. z. Wied. Ann. **24**. 1313.

deckt sich nicht mit dem Gesetz von Coehn,[1] nach welchem sich Stoffe von niederer Dielektricitätskonstante bei Berührung mit solchen von höherer negativ laden, da nach Drude die Dielektricitätskonstante (*D*) von Metallen sehr gross ist. Nimmt man an, dass die Silberschicht das Glas nicht ganz bedeckt, und die Reibung des Wassers (D = 82) gegen das Glas (D = ca. 2,5) zur Geltung kommt, so lässt sich aus dem so bestätigten Coehn'schen Gesetz auch die Beobachtung vorhersagen, dass die E. M. K. mit wachsender Dicke der Silberschicht abnimmt. Auf keinen Fall erklärlich ist aber die Beobachtung, dass konzentrirte Lösungen von Silbersulfat und -acetat sich zwar ebenso laden wie das Wasser, d. h. positiv, $^1/_{8000}$ norm. Silbernitratlösung aber entgegengesetzt.

E. M. K. durch Magnetisiren. Hurmuzesku hatte gefunden, dass bis zu einem magnetischen Felde von 7000 c. g. s.-Einheiten zwischen zwei Eisenelektroden in saurem Wasser, deren eine in dem magnetischen Feld liegt, die andere unmagnetisirt ist, eine elektromotorische Kraft herrscht, indem die magnetisirte Elektrode positiv gegen die andere ist, und dass die Kurve der Abhängigkeit der E. M. K. von der Feldstärke analog der Magnetisirungskurve des Eisens verläuft. R. Paillot hat in einer Arbeit Ueber elektromotorische Kraft durch Magnetisiren[2] die Untersuchung auf stärkere Felder ausgedehnt; Lösung war Essigsäure, zwei Tropfen in 100 ccm destillirten Wassers, das durch Kochen von Luft befreit war; Temperatur 18°:

H in c. g. s.	*E*	*H* in c. g. s.	*E*
804	0,0022	24500	0,0324
1698	0,0040	27018	0,0328
5000	0,0110	28886	0,0330
10504	0,0192	29510	0,0332
17043	0,0272	30187	0,0330

Wie hier, so strebt auch die E. M. K. in anderen ähnlichen Fällen einem begrenzten Wert zu.

Der Zusammenfassung der Arbeit von H. R. Wyss,[3] Experimentaluntersuchungen über die Aenderung elektromotorischer Kräfte im magnetischen Felde sei Folgendes entnommen. Bringt man ein Element

Eisen | Eisensalz oder Eisensalzbildende Säure | Platin

1) Jahrb. 5. 99. (1898).

2) Comptes rendus **131**. 1194—1195.

3) Dissertat. Zürich-Oberstrass 1900; Beibl. z. Wied. Ann. **25**. 201 (1901).

in ein magnetisches Feld, so vermindert sich die E. M. K. des Elementes und zwar bei einer Feldstärke von 8200 c. g. s.

bei Ferrisalzen um	0,0369 Volt	= 4,68 %	der E. M. K.
„ Ferrisalz liefernden Säuren um	0,1307 „	= 14 %	„ „
„ Ferosalzen um	0,0051 „	= 0,777 %	„ „
„ Ferrosalz bildenden Säuren um	0,0032 „	= 0,378 %	„ „

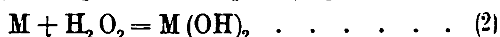
Je stärker das Magnetfeld, desto grösser ist die Verminderung. Verf. erklärt die Verminderung dadurch, dass durch das magnetische Feld das gebildete Eisensalz am Fortdiffundiren gehindert, der der E. M. K. entgegenwirkende osmotische Druck der Eisenionen an der Eisenelektrode also vergrössert wird.

Betreffs der Frage nach dem Mechanismus der Autoxydation (vergl. S. 87), womit man Oxydationen durch das bei tieferen Temperaturen im Allgemeinen wenig reaktionsfähige Sauerstoffmolekül bezeichnet, stehen sich zwei Anschauungen gegenüber, die Traube'sche, die auf der Mitwirkung des Wassers fusst (nasse Autoxydation), sowie die von van't Hoff, Ewan, Jorrissen resp. Engler, Wild, Bach (trockene Autoxydation), von denen erstere die Existenz entgegengesetzt polarer Sauerstoffatome, letztere Aufnahme ganzer Sauerstoffatome unter Bildung von leicht zersetzlichen Superoxyden annehmen. In einer Arbeit: Ueber die Autoxydation I[1] sucht F. Haber zwischen den beiden Auffassungen zu vermitteln. Verf. theilt den Vorgang in einem Element

Metall | Metallhydroxyd | Sauerstoff

in zwei Gleichungen (der Einfachheit halber ist Zweiwerthigkeit des Metalles angenommen)


$$M + O_2 + 2\,H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$


$$M + H_2O_2 = M(OH)_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

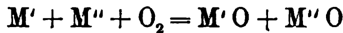
Häufig bleibt das nach Gleichung (1) gebildete Wasserstoffsuperoxyd als solches oder in Form eines Alkali- oder Erdalkalisuperoxydes erhalten, wenn die Reaktion (2) zu langsam vor sich geht, selten tritt durch langsamen Verlauf von Gleichung (1) einseitige Verwirklichung der Gleichung (2) ein, Fälle, die eine scheinbare Unabhängigkeit der beiden Reaktionen voneinander ermöglichen. Ersteres würde sich mit der Traube'schen Auffassung von der „nassen" Autoxydation decken und würde durch ein Element dargestellt, dessen Anode entweder löslich ist, oder unlöslich und in einer oxydablen Lösung befindlich ist, und dessen Kathode unter Bildung von Superoxyd depolarisirt wird,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 34. 513—521.

wie z. B. der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft bei der Wasserzersetzung. Energetische Betrachtungen über solch Element führen zu derselben Energiegleichung, die man für die Reaktion (1) direkt nach der van't Hoff'schen Gleichung finden kann

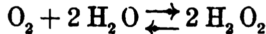
$$A = \frac{RT}{2}\left[\ln k - \ln \frac{C_{H_2O_2} \cdot C_{M(OH)_2}}{C_M \cdot (C_{O_2} \cdot C^2{}_{H_2O} = \mathrm{const})}\right].$$

Sind zwei oxydable Körper von sehr verschiedener Empfindlichkeit in Lösung, so kann der Vorgang als „hälftige Sauerstoffteilung“ nach der Gleichung



$$M' + M'' + O_2 = M'O + M''O$$

aufgefasst werden. — Den doppelten Knickpunkt bei der Wasserzersetzung bei 1,08 resp. 1,68 Volt sucht Verf. so zu erklären, dass der Knick 1,08 einem Stromdurchgang entspricht, bei dem das Wasserstoffsuperoxydgleichgewicht



$$O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2O_2$$

sich einstellt, während der Knick 1,68 den Mehraufwand an freier Energie kennzeichnet, welchen die mangelhafte oder ganz fehlende Gleichgewichtseinstellung nach obiger Gleichung nöthig macht.

In einer späteren Arbeit Ueber die Autoxydation II[1] behandeln F. Haber und F. Bran den Fall der hälftigen Sauerstofftheilung eingehender, die eintritt, wenn zwei Körper gleichzeitig in einer gekuppelten Reaktion (vergl. Ostwald S. 87) oxydirt werden, von denen der eine empfindlich, der andere unempfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd ist. Solche zusammenhängende Reaktionen spielen sich bei der gleichzeitigen Oxydation folgender Mischungen ab; von ihnen sind gegen Wasserstoffsuperoxyd

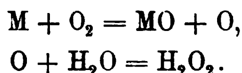
empfindlich		unempfindlich
Natriumsulfit	mit	Natriumarsenit
Natriumsulfit	„	Nickelhydroxydul
Indigo mit Benzoësäure als Katalysator	„	Benzaldehyd
Triäthylphosphin	„	Indigo
Ferrocyankalium	„	Benzaldehyd

Betreffs der experimentellen und theoretischen Einzelheiten muss wegen des rein chemischen Charakters dieses Abschnittes auf das Original verwiesen werden.

In einem Nachtrag[2] zu der zweiten Mittheilung wendet sich F. Haber gegen die von Bodländer[3] ausgesprochene Vermuthung,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 81—93.
2) Ib. **35**. 608—609.
3) Chem. Centralblatt **1900**. II. 936.

dass Verf. der Auffassung von Hoppe-Seyler zuneige, d. h. der Annahme der Theilreaktionen

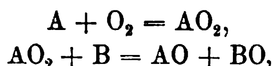


$$M + O_2 = MO + O,$$
$$O + H_2O = H_2O_2.$$

Referent möchte bemerken, dass nach seiner Ansicht ein Missverständniss wegen der eigenartig komplizirten Darstellungsweise des Verf. wahrlich nicht zu verwundern ist.

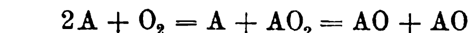
Schliesslich sei noch erwähnt, dass F. Haber seine Anschauungen auch in einer weiteren Arbeit Ueber Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und die Gaskette[1] veröffentlicht hat.

Die Autoxydationstheorie von Engler und Wild[2] wurde im Berichtsjahre von C. Engler durch neues Thatsachenmaterial gestützt (Ueber Aktivirung des Sauerstoffes).[3] Im Gegensatz zu Traube, der für die Autoxydation die Vermittlung des Wassers durch intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd annimmt, so dass also „kein Körper sich im trocknen Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden vermag", haben Engler und Wild Bildung eines Superoxyds des autoxydablen Körpers durch Anlagerung eines ganzen Sauerstoffmoleküls, und Zersetzung des Superoxyds unter Abgabe eines Sauerstoffatoms an einen anderen oxydablen Körper für wahrscheinlich erklärt. Diese Ansicht lässt sich durch die Formeln



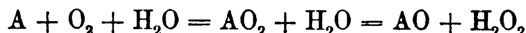
$$A + O_2 = AO_2,$$
$$AO_2 + B = AO + BO,$$

wenn verschiedene Substanzen in Betracht kommen, worin B ein Körper sein kann, der sich von selbst nicht oxydirt, dem also das Sauerstoffatom durch den anderen Körper aufgedrängt wird, oder durch die Formel



$$2A + O_2 = A + AO_2 = AO + AO$$

ausdrücken, wenn nur ein Stoff oxydirt wird. So würde die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Formel



$$A + O_2 + H_2O = AO_2 + H_2O = AO + H_2O_2$$

darzustellen sein. Den durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydirbaren Körper B schlägt Engler vor „Acceptor" zu nennen, während A der „Autoxydator" ist. Um für diese Auffassung eine experimentelle Grundlage zu schaffen, ist es wichtig, Fälle aufzusuchen, bei denen die gleichzeitige Oxydation zweier Körper immer in äquivalenten Mengen

---

1) Physik. Zeitschr. **1**. 419—425.
2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**. 1669 (1897).
3) Ib. **33**. 1090—1096 und Engler und Weissberg, ib. **33**. 1097—1109.

geschieht. — Verff. tragen deshalb ein grosses Thatsachenmaterial bekannter aber noch nicht erklärter Oxydationsvorgänge zusammen, und fügen einige neue Beispiele hinzu; in einigen Fällen liess sich auch sogar das Superoxyd direkt nachweisen.

In einer anderen Arbeit Ueber Autoxydation (Demonstration der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds und anderer Superoxyde als Produkte direkter Oxydation)[1] beschreibt C. Engler folgenden Vorlesungsversuch. Gereinigter Wasserstoff strömt aus einer Glasspitze, wird entzündet und die Flamme gegen ein Stückchen Eis so geleitet, dass sich in letzterem eine Vertiefung bildet, in der das Gas weiter brennt. Durch die schnelle Abkühlung wird das Verbrennungsprodukt Wasserstoffsuperoxyd vor Zerstörung durch Wärme geschützt, und findet sich im Schmelzwasser. Dass nicht Zersetzung des Wassers durch die Wärme Ursache des Auftretens des H_2O_2 ist, wird durch Anwendung glühender Platindrähte gezeigt, die keinen Wasserstoffsuperoxyd entstehen lassen.

Elektrodenpotentiale. — Da die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente sich additiv aus den Potentialdifferenzen der Elektroden gegen die Lösungen und der Lösungen unter sich berechnet, und erstere Grössen sind, die nur abhängig von der Natur der Elektroden und der Ionenkonzentration des Elektrodenstoffes in der wässerigen Lösung, unabhängig von dem Anion und dem Stoff der gegenüberstehenden Elektrode sind, so ist eine möglichst genaue Kenntniss dieser Einzelpotentiale sehr wichtig. Für die tabellarische Zusammenfassung wählt man natürlich am besten für alle Metalle die Potentialdifferenz gegen Lösungen von bestimmtem Ionengehalt, und zwar gegen in Bezug auf die Ionen des betreffenden Metalles normale Lösungen, entsprechend einem (osmotischen) Druck von 23,90 Atmosphären bei 18°. In einer Formel ausgedrückt ist dieses „elektrolytische Potential“, wie Nernst es zu benennen vorschlägt,

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln P,$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, P die „Lösungstension“ und n die Werthigkeit bedeuten. Für 18° ergiebt sich

$$\varepsilon = \frac{0{,}0577}{n} \log^{10} P.$$

Nun sind wir bisher, und wahrscheinlich überhaupt nicht imstande die Einzelpotentiale direkt zu messen, da dieselben immer nur als

1) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33. 1109—1111.

additives Glied der freien Energie eines reaktionsfähigen chemischen Systems, die durch die Entfernung des Systems vom Gleichgewicht bestimmt ist, auftreten; und da eine Reaktion nur dann stattfinden kann, wenn mindestens zwei in sich reaktionsunfähige Systeme in Berührung kommen, so ist auch das Auftreten einer Potentialdifferenz durch dieselbe Bedingung beschränkt. Nach der Theorie von Helmholtz soll zwar eine zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Quecksilberelektrode (z. B. die „Tropfelektrode") keine Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzen, d. h. das absolute elektrolytische Potential derselben Null sein, so dass man in ihr eine Bezugselektrode für die Bestimmung der absoluten elektrolytischen Potentiale hätte, doch ist, abgesehen von ihrem rein hypothetischen (und durch das Experiment nicht zu prüfenden) Charakter diese Anschauung auch theoretisch mindestens anfechtbar.

Wir stehen also vor der Nothwendigkeit, willkürlich eine Bezugselektrode festzusetzen, deren Potential mit Null bewerthet wird. Von Nernst und seinen Schülern wird seit einigen Jahren die Wasserstoffelektrode gegen eine normale Wasserstoffionenkonzentration als solche benutzt, und hat sich dieser Brauch bald verbreitet, während Ostwald eine Elektrode als Nullelektrode vorschlägt, gegen welche die Normalkalomelektrode (Quecksilber gegen normale, mit Quecksilberchlorür gesättigte Chlorkaliumlösung) die E. M. K. = 0,56 Volt zeigt und die sich ungefähr mit der hypothetischen absoluten Nullelektrode (Tropfelektrode) deckt. Im Berichtsjahre hat diese Meinungsverschiedenheit zu einer Kontroverse geführt, die sich an Veröffentlichungen von Nernst und Wilsmore anschliesst, und zwar haben sich W. Nernst in einer Arbeit: Ueber Elektrodenpotentiale[1] und N. T. M. Wilsmore in den Arbeiten: Ueber Elektrodenpotentiale[2] und der Erwiderung: Ueber Elektrodenpotentiale und absolute Potentiale[3] für die Wasserstoffelektrode, W. Ostwald in den Arbeiten: Ueber die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden[4] und Ueber Elektrodenpotentiale und absolute Potentiale[5] für die „absolute" Elektrode ausgesprochen.

Für die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt spricht, was besonders didaktisch wichtig ist, die Anschaulichkeit, die die Tabelle

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**. 253—255.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 290—332.
3) Ib. **36**. 91—96 (1901).
4) Ib. **35**. 333—339.
5) Ib. **36**. 97—98 (1901).

der elektrolytischen Potentiale gewinnt. Auf der positiven Seite des Wasserstoffs stehen die wasserzersetzenden, also unedleren Metalle, auf der negativen die Metalle, die durch Wasserstoff ausgefällt werden, d. h. die edleren (die Konzentration der betreffenden Ionen natürlich gleich 1 gesetzt). Der Wasserstoff ist das Reduktionsmittel par excellence; Elektroden von höheren Potentialen haben särkere, solche von niederen Potentialen schwächere reduzirende Kraft. Der Sauerstoff, das Oxydationsmittel par excellence, hat gegen Wasserstoff ein Potential von 1,08 Volt; die sich von Wasserstoff noch weiter als 1,08 Volt entfernenden Elektroden besitzen eine stärkere oxydirende Kraft, die andere eine schwächere als Sauerstoff. Ferner ist die Wasserstoffelektrode in den meisten sauren oder alkalischen Lösungen berechenbar und kann deshalb zur Messung der Elektrodenpotentiale vor, während und nach der Elektrolyse in die Lösungen direkt eingeführt werden. Solche chemische Beziehungen hat die Tropfelektrode nicht aufzuweisen, auch ist sie nur in einer ganz beschränkten Anzahl Fällen direkt anzuwenden, d. h. als praktische Bezugselektrode zu verwerthen. Dagegen bietet die Wahl des absoluten Nullpunktes unzweifelhaft in den Fällen Vorteile, wo man mit dem absoluten Werth der Spannung zu rechnen hat, wie bei der Berechnung der Ionisationswärmen. Solche Fälle kennt man bisher aber sehr wenig und es ist zu berücksichtigen, dass wir den wahren absoluten Nullpunkt nicht kennen und dass er aus zweifelhaften theoretischen Erwägungen berechnet ist.

Unabhängig von dieser Frage ist die Wahl der praktischen Bezugselektrode. Für eine solche eignet sich zweifellos die Kalomelelektrode am besten, da sie am sichersten und leichtesten zu reproduziren ist. Es fragt sich nur, ob man für sie den Werth — 0,56, d. h. auf den absoluten Nullpunkt bezogen, oder — 0,283, d. h. auf Wasserstoff als Einheit bezogen annimmt. Die Wasserstoffelektrode ist zwar auch recht gut realisirbar, hat aber einen unbekannten Temperaturkoefficienten und einen ziemlich grossen Druckkoefficienten, 0,001 Volt pro $^1/_{15}$ Atmosphäre. Sie hat aber den grossen Vortheil, dass sie in die meisten Elektrolyte direkt eingeführt werden kann, ohne dass man Verunreinigung derselben zu befürchten hat. Man wird nach Ansicht des Referenten gut thun, als praktische Bezugselektrode die Kalomelelektrode zu wählen, für sie einen den genauesten Messungen gegen Wasserstoff entsprechenden Werth festzusetzen, und alle anderen Werthe auf diesen zu beziehen. Sollte sich das Verhältniss Wasserstoff- zu Kalomelelektrode durch genauere Messungen ändern, so wäre der Wasserstoffelektrode ein von 0 um

den gefundenen Fehler abweichender Werth beizulegen, um nicht alle anderen Werthe umrechnen zu müssen, genau so, wie man neuerdings bei der Aufstellung der Atomgewichtstabellen verfahren ist, die überhaupt ein sehr gutes Analogon zu dieser Frage bildet. Hoffentlich erstreckt sich diese Analogie nicht auch auf die Zeit, die bis zur Einigung verfliesst.

In seiner oben erwähnten Arbeit: Ueber Elektroden-Potentiale, die weiter unten eingehend besprochen ist, hat N. T. M. Wilsmore die bisherigen experimentellen Erfahrungen, die für Aufstellung einer Tabelle der elektrolytischen Potentiale wichtig sind, kritisch verarbeitet und eigene Messungen hinzugefügt. Er theilt viele Tabellen mit, von denen zwei hier wiedergegeben seien. Die erste enthält die elektrolytischen Potentiale, bezogen auf Wasserstoff[1] und auf den von Ostwald vorgeschlagenen absoluten Nullpunkt.[2] Die eingeklammerten Zahlen sind unter Benutzung der Thomson'schen Regel aus den Wärmetönungen berechnet, d. h. unter der Voraussetzung, dass der Temperaturkoeffizient gleich Null ist, sie sind also um den Betrag, der der Entropie entspricht, falsch. Bei den mit Fragezeichen versehenen Metallen Al und Mg zeigen

	Kalomel-elektrode = — 0,283, Wasserstoff-elektrode = 0,0	Kalomel-elektrode = 0,56. „Absolute" Potentiale		Kalomel-elektrode = — 0,283, Wasserstoff-elektrode = 0,0	Kalomel-elektrode = 0,56. „Absolute" Potentiale
K . . .	(+ 3,20)	(+ 2,92)	H . . .	[± 0,0]	— 0,277
Na . .	(+ 2,82)	(+ 2,54)	Cu . .	— 0,329	— 0,606
Ba . .	(+ 2,82)	(+ 2,54)	As . .	< — 0,293	< — 0,570
Sr . . .	(+ 2,77)	(+ 2,49)	Bi . . .	< — 0,391	< — 0,668
Ca . .	(+ 2,56)	(+ 2,28)	Sb . .	< — 0,466	< — 0,743
Mg . .	(+ 2,54)	(+ 2,26)	Hg . .	— 0,750	— 1,027
„ . .	+ 1,491?	+ 1,214?	Ag . .	— 0,771	— 1,048
Al . . .	+ 1,276?	+ 0,999?	Pd . .	< — 0,789	< — 1,066
Mn . .	+ 1,075	+ 0,798	Pt . . .	< — 0,863	< — 1,140
Zn . .	+ 0,770	+ 0,493	Au . .	< — 1,079	< — 1,356
Cd . .	+ 0,420	+ 0,143			
Fe . .	+ 0,340	+ 0,063			
Tl . . .	+ 0,322	+ 0,045	F . . .	(— 1,96)	(— 2,24)
Co . .	+ 0,232	— 0,045	Cl . . .	— 1,417	— 1,694
Ni . . .	+ 0,228	— 0,049	Br . .	— 0,993	— 1,270
Sn . .	< + 0,192	< — 0,085	J . . .	— 0,520	— 0,797
Pb . .	+ 0,148	— 0,129	O . . .	— 1,119?	— 1,396?

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 318.
2) Ib. **36**. 92 (1901).

sich Unregelmässigkeiten, indem ihre Spannungen gegen saure Lösungen zu klein sind. Hier sind die Vorgänge an den Elektroden nicht genugsam aufgeklärt. Bei einigen Metallen sind Werthe gegen Ionenkonzentrationen aufgeführt, die kleiner sind als 1; sie sind durch das Zeichen $<$ gekennzeichnet.

In der zweiten Tabelle (S. 186/87) sind die Potentiale einiger praktisch brauchbarer Elektroden zusammengetragen. Die Zahlen unter „E. K. ber.“ setzen sich zusammen aus den in obiger Tabelle stehenden elektrolytischen Potentialen und den Korrektionen für die Konzentrationen der betreffenden „maassgebenden Ionen“. Unter „E. K. gef.“ sind u. A. einige Werthe (in der Tabelle eingeklammert) von Zink- und Cadmiumelektroden eingetragen, welche aus Elementen nach dem Kalomel- und Clarktypus mittels des elektrolytischen Potentials von Chlor resp. SO_4 in schwerlöslichen Salzen berechnet worden sind; sie sind also nicht ganz so zuverlässig wie die anderen. Die Unterschiede zwischen „ber.“ und „gef.“ sind wohl zumeist auf Unkenntniss der Ionenkonzentrationen (die nach den Kohlrausch'schen Leitfähigkeitstabellen berechnet und in die Tabelle aufgenommen sind) zurückzuführen. In der letzten Spalte stehen die Anfangsbuchstaben der Beobachter: B. = Bugarszky,[1] C. S. = Chrustschoff und Sitnikoff,[2] C. = Czapski,[3] D. = Dolezalek,[4] H. = Helmholtz,[5] N. = Neumann,[6] S. = Smale,[7] W. = Wilsmore,[8] W. T. = Wright und Thomson.[9] C. E. resp. W. E. bedeutet Clark- resp. Westonelement.

N. T. M. Wilsmore hat in seiner oben erwähnten Arbeit Ueber Elektrodenpotentiale[10] eine neue Form der Wasserstoffelektrode beschrieben und genaue Messungen über dieselbe angestellt. Die Wasserstoffelektrode ist im Wesentlichen der Wasserstoffelektrode von Dolezalek[11] nachgebildet. Das vorher in einem Elektrolyten gleicher Zusammensetzung wie im Elektrodengefäss mit Wasserdampf gesättigte Gas tritt unten in ein Reagensrohr ein, welches ein aufgerolltes platinirtes Platinblech als Elektrode, die nur halb in den Elektrolyten eintaucht, enthält und zwei Ansatzrohre besitzt, von denen das

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**. 145 (1897).
2) Comptes rend. **108**. 937 (1889).
3) Wied. Ann. **21**. 209 (1884).
4) Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 533 (1899).
5) Sitzungsber. d. Berl. Akad. **1882**. Bd. 2.
6) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. 193 (1894).
7) Ib. **14**. 577 (1894).
8) Ib. **35**. 291 (1900).
9) Phil. Mag. (5) **19**. 1 (1885).
10) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 291—332.
11) Jahrb. **6**. 172.

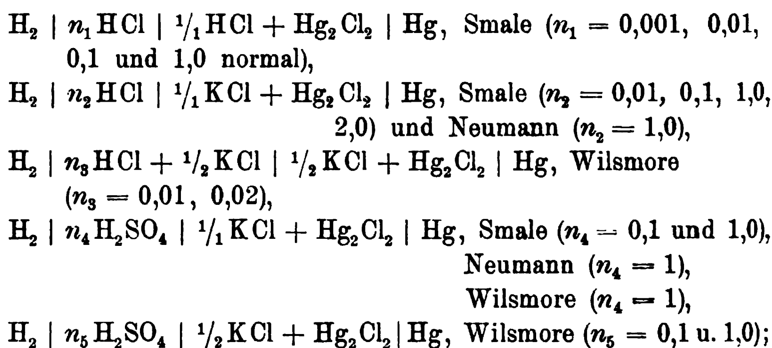
Elektrode	Elektrolyt	Aequivalent-konzentration	Maassgebende Ionen	Ionen-konzentration	„Absolutes" Potential gef.	„Absolutes" Potential ber.	Potential H = 0 gef.	Potential H = 0 ber.	Beob.
Zn	$ZnSO_4$	6,22 (ges.)	$\overset{++}{Zn}$	0,22?	(0,508?)	0,512?	(0,785)	0,789?	C. E.
		4,0	"	0,204	(0,523)	0,513	(0,800)	0,790	W. T.
		3,0	"	0,20	(0,529)	0,513	(0,806)	0,790	"
		1,0	"	0,114	(0,524)	0,520	(0,801)	0,797	N.
		0,11	"	0,022	(0,507)	0,541	(0,814)	0,818	W. T.
	$ZnCl_2$	26,7	"	0,53?	(0,495?)	0,501?	(0,772?)	0,778?	H.
		1,18	"	0,27	(0,510)	0,509	(0,787)	0,786	C. S.
		1,18	"	0,27	(0,522)	0,509	(0,799)	0,786	C.
		1.1	"	0.26	(0,506)	0,510	(0,783)	0,787	W. T.
		1,0	"	0,24	(0,502)	0,511	(0,779)	0,788	N.
		0,28	"	0,089	(0,508)	0,523	0,785	0,800	W. T.
	$H_2SO_4\ ^1/_1 + ZnSO_4\ ^n/_1$ . .	0,0 (= n)	"	?	0,498		0,775		W.
		0,001 "	"	?	0,508		0,785		"
		0,01 "	"	?	0,504		0,781		"
		0,1 "	"	?	0.501		0,778		"
	$H_2SO_4\ ^2/_1 + ZnSO_4\ ^n/_1$ . .	0,0 "	"	?	0,541		0,818		"
		0,001 "	"	?	0,503		0,780		"
		0,01 "	"	?	0,532		0,809		"
		0,1 "	"	?	0,526		0,803		"
	$KOH\ ^1/_1 + ZnO_2K_2\ ^n/_1$ . .	0,0 "	"	?	0,959		1,236		"
		0,01 "	"	?	0,966		1,243		"
Cd	$CdSO_4$	5,3 (ges.)	$\overset{++}{Cd}$	0,19?	(0,093?)	0,163?	(0,370?)	0,440?	W. E.
		1,0	"	0,108	(0,162)	0,171	(0,439)	0,448	N.
	$CdCl_2$	1,0	"	0,108	(0,174)	0,171	(0,451)	0,448	"
		0,28	"	0,052	(0,189)	0,180	(0,466)	0,457	W. T.
	$H_2SO_4\ ^1/_1 + CdSO_4\ ^n/_1$ . .	0,0 (= n)	"	?	0,180		0,475		W.
		0,001 "	"	?	0,189		0,466		"
		0,01 "	"	?	0,168		0,445		"
		0,1 "	"	?	0,148		0,425		"
	$H_2SO_4\ ^2/_1 + CdSO_4\ ^n/_1$ . .	0,0 "	"	?	0,198		0,475		"
		0,001 "	"	?	0,207		0,484		"
		0,01 "	"	?	0,206		0,483		"
		0,1 "	"	?	0,162		0,439		"
	KOH	1,0		?	0,437		0,714		"
Tl	Tl_2SO_4	gesättigt	$\overset{+}{Tl}$	0,115?	0,114	0,090?	0,391?	0,370	N.
		0,1	"	0,065	0,115	0,114	0,392	0,391	"
	TlCl	gesättigt	"	0,0140	0,151	0,151	0,428	0,428	"
	$TlNO_3$	0,1	"	0,082	0,111	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

	„ 1,141	4,6	„	[illegible]	[illegible]		0,324?		„
	„ 1,192	6,4	„	1,90?	0,047?				
	$PbCl_2$	gesättigt	Pb^{++}	0,020	— 0,095	— 0,077?	0,182	0,200?	N.
Cu	$CuSO_4$	2,6 (ges.)	Cu^{++}	0,19		— 0,585?		— 0,308?	
		1,0	„	0,11	— 0,585	— 0,578	— 0,308	— 0,301	N.
	CuN_2O_6	1,0	„	0,24	— 0,615	— 0,588	— 0,338	— 0,311	„
Hg	$Hg_2SO_4 + K_2SO_4\,n/_1$	1,21 (ges.) = n	SO_4^{--}	0,32		— 0,918		— 0,641	
		1,0 (= n)	„	0,27		— 0,921		— 0,644	
		0,1 „	„	0,036		— 0,946		— 0,669	
		0,01 „	„	0,0043	— 0,972	— 0,972	— 0,695	— 0,695	B.
	$Hg_2SO_4 + H_2SO_4\,n/_1$	2,0 „			— 0,951		— 0,674		W.
	(25°)	1,0 „			— 0,956		— 0,679		„
	$Hg_2Cl_2 + KCl\,n/_1$	4,0 (ges.) = n	Cl^{-}	2,56		— 0,529		— 0,252	
		2,0 (= n)	„	1,42		— 0,544		— 0,267	
		1,0 „	„	0,75	— 0,560	— 0,560	— 0,283	— 0,283	S. N.
		0,5 „	„	0,39	— 0,576	— 0,577	— 0,299	— 0,300	W.
		0,1 „	„	0,085		— 0,614		— 0,338	
	$Hg_2Cl_2 + HCl\,n/_1$	2,0 „	„	1,32		— 0,546		— 0,269	
		1,0 „	„	0,78	— 0,560	— 0,559	— 0,283	— 0,282	S.
		0,5 „	„	0,43		— 0,574		— 0,297	
		0,1 „	„	0,091		— 0,613		— 0,337	
	$Hg_2O_2H_2 + NaOH$	1,0			— 0,409		— 0,132		S.
	„ $+ KOH$	1,0			— 0,415 bis — 0,393		— 0,138 bis — 0,116		W.
	$HgO_2H_2 + KOH$	1,0			— 0,367 „ — 0,386		— 0,090 „ — 0,109		„
Ag	Ag_2SO_4	0,037 (ges.)	Ag^{+}	0,029?	— 0,974	— 0,959?	— 0,697	— 0,682?	N.
	$AgCl + KCl\,n/_1$	4,0 (= n)	„	$5{,}3 \times 10^{-11}$		— 0,455		— 0,178	
		2,0 „	„	$9{,}6 \times 10^{-11}$		— 0,468		— 0,191	
		1,0 „	„	$1{,}8 \times 10^{-10}$		— 0,486		— 0,209	
		0,5 „	„	$3{,}5 \times 10^{-10}$		— 0,502		— 0,225	
		0,1 „	„	$1{,}6 \times 10^{-9}$		— 0,540		— 0,263	
	$AgNO_3$	1,0	„	0,58	— 1,055	— 1,034	— 0,778	— 0,757	N.
Pt + Luft	H_2SO_4	2,0	H^{+}	0,94	— 1,335		— 1,058		W.
		1,0	„	0,51	— 1,319		— 1,042		„
		0,1	„	0,058	— 1,213		— 0,936		S.
	KOH	1,0			— 0,486		— 0,209		W.
PbO_2	H_2SO_4 S. G. 1,033	1,04			— 1,872		— 1,595		D.
	„ 1,064	2,05			— 1,893		— 1,616		„
	„ 1,141	4,6			— 1,943?		— 1,666?		„
	„ 1,192	6,4			— 1,974?		— 1,697?		„
Pt-Spitze	$H_2SO_4\,^1/_1$		Polarisirende E. K.	1,200	— 0,242		+ 0,035		W.
				1,220	— 0,239		0,038		„
				1,240	— 0,237		0,040		„
				1,260	— 0,234		0,043		„
				1,280	— 0,231		0,046		„
				1,300	— 0,227		0,050		„

eine oben liegende mit einem Luftabschlussgefäss geschlossen ist, das andere untere sich an die Verbindung mit der anderen Elektrode anschliesst. Die Verbindung besteht aus einer heberförmigen Röhre, die am Ende durch Löschpapier, mit dem Elektrolyten getränkt, verstopft ist, und in ein mit einem Elektrolyten gefülltes Becherglas zugleich mit dem zur andern Elektrode gehenden Heber eintaucht.

Zunächst wurde die Knallgaskette untersucht und gefunden, dass sie während der ersten Stunden den von Smale bestimmten Werth 1,075 Volt hat, nach längerer Zeit aber auf 1,119 Volt steigt. Diese an sich interessante Erscheinung hat aber auf die Konstanz der Wasserstoffelektrode keinen Einfluss, sondern ist der Sauerstoffelektrode zuzuschreiben, da gegen andere Elektroden die Wasserstoffelektrode auf einige zehntausendstel Volt konstant blieb (vergl. S. 191).

Die Wasserstoffelektrode wurde gegen die Kalomelelektrode gemessen, und aus diesen, sowie früheren Messungen anderer Autoren das Potential derselben zu — 0,283 ± 0,001 gefunden. Die Messungen, aus denen dieser Mittelwerth durch Rechnung unter Berücksichtigung der H-Ionenkonzentration und der Berührungsspannung zwischen den Elektrolyten gewonnen ist, beziehen sich auf die Ketten



$H_2 \mid n_1 HCl \mid {}^1/_1 HCl + Hg_2Cl_2 \mid Hg$, Smale ($n_1 = 0{,}001$, $0{,}01$, $0{,}1$ und $1{,}0$ normal),

$H_2 \mid n_2 HCl \mid {}^1/_1 KCl + Hg_2Cl_2 \mid Hg$, Smale ($n_2 = 0{,}01$, $0{,}1$, $1{,}0$, $2{,}0$) und Neumann ($n_2 = 1{,}0$),

$H_2 \mid n_3 HCl + {}^1/_2 KCl \mid {}^1/_2 KCl + Hg_2Cl_2 \mid Hg$, Wilsmore ($n_3 = 0{,}01$, $0{,}02$),

$H_2 \mid n_4 H_2SO_4 \mid {}^1/_1 KCl + Hg_2Cl_2 \mid Hg$, Smale ($n_4 = 0{,}1$ und $1{,}0$), Neumann ($n_4 = 1$), Wilsmore ($n_4 = 1$),

$H_2 \mid n_5 H_2SO_4 \mid {}^1/_2 KCl + Hg_2Cl_2 \mid Hg$, Wilsmore ($n_5 = 0{,}1$ u. $1{,}0$);

die so erhaltenen Werthe schwanken zwischen 0,272 bis 0,292, also noch ziemlich erheblich.

Weitere Versuche wurden mit Luftelektroden angestellt, sowie mit solchen, die aus einer mit Hülfe einer dritten Elektrode mit bekannter Spannung polarisirten Platinspitze bestanden. Die hier gewonnenen Resultate, sowie auch die Messungen mit Zink- und Cadmiumelektroden in Säuren und Alkalien sind in der Tabelle S. 187 enthalten. Es zeigte sich, dass die polarisirten Elektroden für rohe Messungen sehr wohl geeignet sind.

Sehr schöne Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase hat E. Bose ver-

öffentlicht (erste Mittheilung[1]), die wegen der Wichtigkeit der Grove'schen Kette und der Zersetzungsspannung des Wassers eingehender besprochen werden müssen. Verf. stellt sich folgende Fragen: 1. In welchem Zustande befinden sich die Gase in den Elektroden? 2. Welche Rolle spielt das Metall der Elektroden? 3. Auf welche Weise vermitteln die Metallelektroden die elektromotorische Wirksamkeit der Gase? 4. Bis zu welchem Grade lässt sich zwischen verschiedenen Elektroden bei demselben Gase und Elektrolyten Uebereinstimmung erzielen? — Zunächst zeigt sich an den bisherigen Arbeiten über die Okklusion der Gase durch Metalle (die sehr eingehend besprochen werden), dass sich durch die Annahme der Bildung einer festen Lösung, in der das Metall als Lösungsmittel fungirt, mit gleichzeitiger Verdichtung auf der Oberfläche alle Beobachtungen erklären lassen. Den besten Beweis für den Lösungszustand ergiebt die Beobachtung von Hoitsema[2], dass für den Wasserstoff im Palladium die Gasgesetze gelten, und zwar, dass bei höheren Drucken der Ausdruck $p \cdot v$, bei niederen Drucken $v \cdot \sqrt{p}$ konstant ist, was auf einen durch niedrigen Druck begünstigten Zerfall im Sinne der Gleichung



$$H_2 = H + H$$

hindeutet. Genaue Bestimmung der wirklichen Löslichkeit ist leider wahrscheinlich unmöglich, da sich die adsorbirten, d. h. an der Oberfläche verdichteten, und die gelösten Gase kaum getrennt bestimmen lassen werden, man kann aber schätzungsweise sagen, dass sich in

Palladium	etwa	500—800	Volumina	Wasserstoff
Platin	„	1—10	„	„
Gold		0,4	„	„

bei Atmosphärendruck lösen. Da wahrscheinlich die Wasserstoffatome, nicht aber die Wasserstoffmoleküle die elektromotorische Wirksamkeit bedingen, ist Platin für Wasserstoffelektroden das günstigste Metall. Gold hat eine zu geringe Kapacität, im Palladium ist aber der Wasserstoff zu konzentrirt und daher die Gasgesetze nicht mehr gültig, so dass hier die theoretische Auswerthung der Beobachtungen schwierig wird. Die Metalle scheinen als Lösungsmittel überhaupt eine sehr starke dissociirende Kraft zu haben, da in den meisten verdünnten Legirungen die gelösten Metalle einatomig sind, sie sich auch wie Quecksilber theilweise selbst zu dissociiren vermögen.[3] Verf.

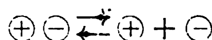
1) Zeitschr. f. physik. Chem. **24**. 701—760; Habilitationsschrift Breslau 1900; Physik. Zeitschr. **1**. 228.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. 1 (1895).

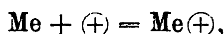
3) Vergl. Jahrb. **5**. 25.

erinnert an die hohe Dielektricitätskonstante der Metalle, die eine grosse Dissociationskraft vermuthen lässt, doch ist hier zu bedenken, dass zwischen der elektrolytischen Dissociationskraft und der dissociirenden Wirkung der Metalle auf Gase ein fundamentaler Unterschied ist, indem durch jene eine Trennung in geladene Ionen gleicher, aber entgegengesetzter Ladung veranlasst wird, während für die Gasatome die Fähigkeit, negative und positive Ladungen aufzunehmen, nicht so ohne Weiteres plausibel erscheint.

Verf. macht im Folgenden den Versuch, die elektromotorische Wirksamkeit der gelösten Gase an der Hand der Elektronentheorie (vergl. S. 55) zu erklären. Nimmt man an, dass das neutrale elektrische Molekül, das Neutron, wie Sutherland[1] es genannt hat, in den Metallen um so mehr nach der Formel



dissociirt ist, je grösser die Leitfähigkeit des Metalles ist, und dass die Metallatome, die um so mehr vorhanden sind, je positiver das Metall ist, sich mit dem positiven Elektron vereinigen,



und dass diesen elektrisch geladenen Metallatomen, die in dem Metall gelöst sind, ein osmotischer Druck und infolgedessen ein Ausdehnungsbestreben zukommt, so werden sie, so lange sie nicht durch äussere Einflüsse daran gehindert werden, in die das Metall umspülende Lösung hineinzuwandern suchen, bis der osmotische Gegendruck aus der Lösung der Wanderung ein Ziel setzt. Ohne Zu- oder Ableitung von Elektricität tritt aber schon sehr bald als Hinderniss die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht an der Elektrode auf. Ist π der osmotische Druck im Metall und η der Vertheilungskoefficient zwischen Metall und Lösungsmittel, so ist der Lösungsdruck

$$P = \eta \cdot \pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Wendet man diese Betrachtungen auf die im Metall gelösten und zum Theil in Atome dissociirten Gase an, so erhält man mit Gleichung (1) unter Anwendung des Henry-Dalton'schen Gesetzes auf die Lösung des Gases im Metall und des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissociation der Gasmoleküle in Atome für die Lösungstension P den Ausdruck

$$P = K \sqrt[\nu]{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin K eine Konstante, ν die Anzahl Gasatome im Molekül und p der Gasdruck über der Lösung ist. Dieselbe Gleichung (2) ergiebt

1) Philos. Mag. **47**. 269 (1899).

sich übrigens aus einer vom Verf. früher[1] aufgestellten und experimentell bestätigten Gleichung für die elektromotorische Kraft zweier Gaselektroden unter den verschiedenen Gasdrucken p_1 und p_2

$$E = \frac{RT}{n\nu} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2},$$

worin n die Werthigkeit des Ions des betreffenden Gases ist, und aus der Nernst'schen Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_1}{P_2},$$

worin P_1 und P_2 die Lösungstensionen des Gases bei den Drucken p_1 und p_2 sind, nämlich

$$P_1 : P_2 = \sqrt[\nu]{p_1} : \sqrt[\nu]{p_2}$$
$$P = K \sqrt[\nu]{p}.$$

Verf. benutzt diese Gleichung, sowie überhaupt die der Elektronentheorie entnommenen Schlüsse zur Erklärung einer Anzahl verschiedener elektrolytischer und anderer Erscheinungen, wie die der Kathoden- und Anodenstrahlen, der Aenderung der Leitfähigkeit eines Metalles durch Zusatz geringer Mengen eines andern, des negativen Temperaturkoefficienten der Leitfähigkeit der Metalle, der Lösungstension des Amalgams, des Mechanismus der Ladungsabgabe eines Ions bei der elektrolytischen Ausfällung, doch müssen wir uns hier mit der Erwähnung dieser rein hypothetischen Herleitungen begnügen.

Verf. geht nunmehr näher auf die Knallgaskette ein. Nach einer chronologischen Uebersicht über die gesammte hierher gehörige Litteratur stellt er zunächst auf Grund eigener Versuche fest, dass vermuthlich bisher von keinem Forscher der Endwerth der Sättigung der Platinelektroden mit den Gasen, also auch nicht der Endwerth der E. M. K. der Knallgaskette erreicht worden ist. Wegen der sehr viel langsameren Diffusion des Sauerstoffs sind die Sauerstoffelektroden die Hauptfehlerquellen der Messungen. Ferner macht Verf. auf die Messungen Smale's aufmerksam, der entgegen der Forderung der osmotischen Theorie der Kette Abhängigkeit der E. M. K. von dem Elektrolyten gefunden hat, indem die Kette in saurer Lösung 1,072, in alkalischer Lösung aber höhere Spannung, bis 1,094 Volt aufwies. Verf. leitet die Energiegleichung der Knallgaskette thermodynamisch ab und kommt auf im Auszug nicht wiederzugebendem Wege zu demselben Schluss, den die Nernst'sche Formel liefert, dass die Zu-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 1. 228—230 (1887).

sammensetzung des Elektrolyten ohne Belang sein müsste (natürlich nur, wenn durch die Vereinigung der Gase Lösungsmittel entsteht, wie im Falle der Knallgaskette, nicht wenn die gelöste Substanz mit niederer Zersetzungsspannung als die des Lösungsmittels entsteht, wie im Falle der Chlorknallgaskette). Betrachtungen über die Ueberführungsverhältnisse ergeben einen fundamentalen Unterschied zwischen sauren und alkalischen Knallgasketten. In ersteren findet die Wasserbildung an der Sauerstoffelektrode statt, in letzteren aber an der Wasserstoffelektrode. Ausserdem findet im alkalischen Gaselement noch gleichzeitig eine Wasserüberführung statt, weil nicht $\bar{O}$-Ionen, sondern statt dessen $\bar{O}H$-Ionen wandern, deren je zwei also ein Molekül Wasser zur Anode überführen. Der hieraus zu berechnende Unterschied der elektromotorischen Kraft ist aber nur $0,7 \times 10^{-7}$ Volt, also in jedem Falle unmessbar in Anbetracht der Unsicherheiten der Gaselektroden. Die Frage nach dem Grund des beobachteten Unterschiedes zwischen den beiden Typen der Gaskette bleibt also offen.

Schliesslich wird die Reversibilität der Grove'schen Gaskette einer Untersuchung unterzogen. Verf. hält die Bestätigung der Gibb's-Helmholtz'schen Gleichung für keinen einwandfreien Beweis für die Reversibilität, da der Zustand der Kette wegen der mangelhaften Sättigung der Elektroden mit den Gasen kein definirter ist. Die Reversibilität wird aber auch dadurch bewiesen, wenn die Kette bei Stromentnahme und bei der Ladung sich genau gleich verhält, d. h. die Reaktion sich ohne nachweisbare Aenderung der E. M. K. umkehren lässt. Verf. schaltete Gasketten mit sehr grossen Elektroden gegen eine veränderliche E. M. K. und bestimmte die Stromstärken i in ihrer Abhängigkeit von der Differenz e der Spannungen der Gaskette und der gegengeschalteten E. M. K. Da sehr geringe Stromstärken benutzt wurden, so war Polarisation nicht zu befürchten, e musste also proportional i sein, d. h. die Kurve e/i musste sich durch eine gerade Linie darstellen lassen, was auch der Fall war. Ist die Reversibilität exakt, so müssen beide Kurven, sowohl die bei der Ladung wie die bei der Entladung erhaltene, durch den Nullpunkt gehen und in ihrer Verlängerung aufeinander fallen, d. h. sich durch dieselbe Gleichung ausdrücken lassen. Eine eventuelle Differenz der Schnittpunkte mit der e-Achse bildet ein Maass der Irreversibilität. Bei zwei Versuchen fanden sich Entfernungen der Schnittpunkte im Betrage von 0,00021 und 0,00009 Volt, überdies mit verschiedenen Vorzeichen, so dass die Reversibilität einwandfrei bewiesen ist. Einen indirekten Beweis für die Reversibilität der Gaskette, die sich ja mit der Reversibilität des ersten Zer-

setzungspunktes des Wassers bei 1,08 Volt deckt, bildet die Irreversibilität des zweiten Zersetzungspunktes bei 1,68 Volt, die sich durch die Nichtanwendbarkeit der Gibbs-Helmholtz'schen Formel verräth. Aus Messungen des Verf. und einem Versuch von Danneel ergiebt sich der Temperaturkoefficient des zweiten Zersetzungspunktes in Uebereinstimmung zu etwa — 0,0055 Volt, während er sich nach der Helmholtz'schen Formel zu + 0,00072 berechnet.

Verf. suchte den Grenzwerth der Gaskette durch tagelange Beobachtungen an demselben Element zu bestimmen und kam bis 1,1046 Volt. Er hält auch diesen Werth noch für zu niedrig

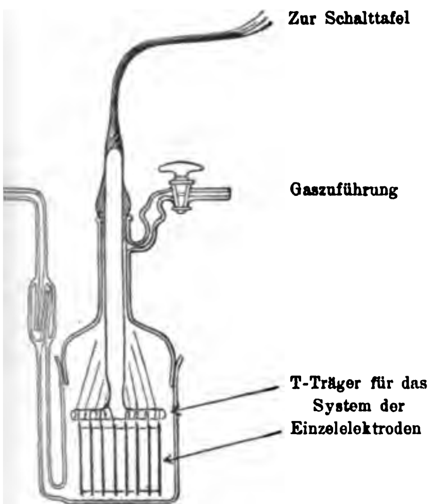


Fig. 36.

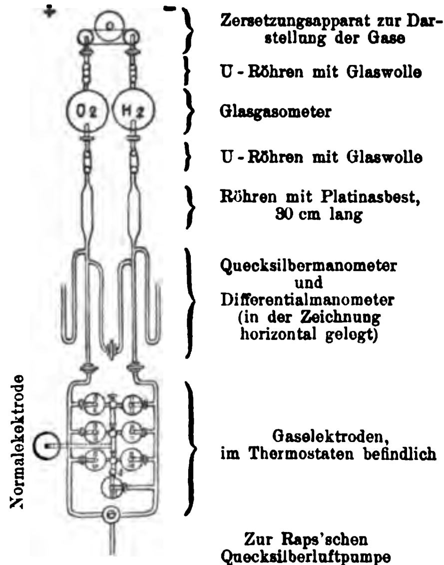


Fig. 37.

(vergl. Wilsmore S. 185). Noch längere Versuche sind schwierig, weil sich das Element so lange Zeit nicht gut unter denselben Bedingungen der Temperatur, des Druckes etc. erhalten lässt.

Zum Schluss beschreibt Bose seine Apparat- und Versuchsanordnungen. Hier sei nur noch einiges über die „grossen Gaselektroden" mitgetheilt. Sie bestanden aus 8—11 Einzelelektroden aus Platinfolie von 0,0025 mm Dicke und der Grösse 5 × 6 cm, jede in einen Glasrahmen eingeschmolzen und auf einen gemeinsamen Glasstab mittels einer Platindrahtschlinge aufgehängt. Von diesen Schlingen aus laufen die Zuführungsdrähte in je einen Quecksilbernapf einer Schalttafel aus. Das Ganze hing in einem weiten Glasstopfen, der die Gaszuführungsröhre enthielt und in das eigentliche becherglasartige Gefäss eingeschliffen war. Von dem Gefäss

unten zweigte sich die Verbindung zur anderen Elektrode ab, eine mit sog. Luftfang versehene Glasröhre. Fig. 36 zeigt die Anordnung. Die ganze Schaltvorrichtung bei den Messungen der Gaselektrode ergiebt sich ohne Erläuterung aus Fig. 37.

Die Erscheinungen am metallischen Chrom, die W. Hittorf in den letzten Jahren aufgefunden und genauer untersucht hat,[1] nämlich die doppelte Natur dieses Metalles als sehr aktives oder sehr inaktives, je nach vorheriger Behandlung und dem Elektrolyten, in dem es steht, finden sich an anderen, dem Chrom ähnlichen Metallen wieder. Besonders am Eisen sind analoge Erscheinungen seit langem bekannt, und wurde die Inaktivität desselben nach dem Vorgang Faradays durch das Vorhandensein einer schützenden Oxydhaut erklärt. W. Hittorf hat nun in zwei Arbeiten Ueber die Passivität der Metalle, deren eine[2] die eingehende Schilderung der Versuche sowie allgemeinere Betrachtungen, die andere[3] nur letzere enthält, gezeigt, dass die Oxydhaut die Erscheinungen nicht erklären kann, da angelaufenes Eisen sich nur sehr wenig anders verhält als abgeriebenes, das Metall aber ebenso wie das Chrom grosse Verschiedenheiten in seinem elektromotorischen Verhalten, d. h. seiner Aktivität aufweisen kann. Beide Metalle befinden sich im aktiven Zustande, wenn sie ihre niedrigste Verbindungsstufe bilden, das heisst Chromo- bezw. Ferrosalze; dieser Zustand ist ihr normaler; sind sie durch gewisse Verhältnisse gezwungen worden, den normalen aktiven Zustand zu verlassen und inaktiv zu werden, was sich beim Chrom durch Bildung von Chromsäure oder chromsauren Salzen, beim Eisen, dessen Säure unbeständiger ist, durch Unangreifbarkeit gegen das Anion, also Sauerstoffentwicklung äussert, so kehren sie, sich selber überlassen, langsamer oder rascher in den aktiven Zustand zurück, was durch die Oxydhauthypothese sicher nicht zu erklären ist.

Chrom verliert den normalen aktiven Zustand, wenn es Anode in der Lösung irgend eines Elektrolyten wird. Es genügt hierzu schon der Eigenstrom, welchen eine galvanische Kombination

wie $Cr \mid NaCl,\ H_2CrO_4 \mid Pt$

oder $Cr \mid NaNO_3,\ H_2CrO_4 \mid Pt$

giebt, und zwar sinkt die E. M. K. um so rascher, je grösser der Eigenstrom, je kleiner also der Widerstand in seiner Bahn ist. Eisen zeigt in einer analogen Kette dieses Verhalten nur in den Lösungen

1) Jahrb. **5.** 123, **6.** 153.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **34.** 385—402.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **7.** 168—171.

von Sauerstoffsalzen, wie Schönbein schon feststellte, dagegen nicht in den Salzen der Haloïde Cl, Br, J, F, mit Ausnahme des Cyans. Oeffnet man den Strom, so kehrt das Metall wieder in den aktiven Zustand zurück, die E. M. K., die bei Eisen von 1,8 auf 0,1 Volt gesunken war, steigt je nach Dauer des Eigenstromes schneller oder langsamer wieder auf den ursprünglichen Werth. Chrom bildet im inaktiven Zustande Chromsäure, entweder unmittelbar, wenn der Elektrolyt ein Sauerstoffsalz ist, oder durch Vermittlung des Lösungswassers, wie bei Chlor- und Bromsalzen, oder aber es entweicht das Anion, wenn das Anion die Zersetzung des Wassers nicht vermitteln kann, wie bei Jod und Rhodan. Chrom wird schon inaktiv durch blosse Berührung mit den flüssigen Substanzen, die durch jene Anionen gebildet werden, wie Chlor, Brom, starke Salpetersäure, Chromsäure. Eisen zeigt dies Verhalten nur in starker Salpetersäure (über 1,3 spez. Gew.), die auf Eisen nicht einwirkt. Unter 1,3 wirkt die Salpetersäure wieder lebhaft ein. Berührung mit einem edlen Metall oder Superoxyd begünstigt das Inaktivwerden.

Aehnliche Beobachtungen machte Verf. am Nickel und Kobalt. Folgende Tabelle zeigt das Verhalten dieser Metalle. Es hatten die Elemente

	die E. M. K. vor Stromschluss	die E. M. K. nachdem der Strom einige Zeit geschlossen war
Ni | $NaNO_3 - H_2CrO_4$ | Pt	1,48	1,16
Ni | $K_2Cr_2O_7 - H_2CrO_4$ | Pt	0,85	0,27
Ni | $NaC_2H_3O_2 - H_2CrO_4$ | Pt	1,44	< 0,27
Ni | $Na_2SO_4 - H_2CrO_4$ | Pt	1,54	< 0,4
Co | $NaNO_3 - H_2CrO_4$ | Pt	1,45	1,16
Co | $Na_2SO_4 - H_2CrO_4$ | Pt	1,52	1,33
Co | $K_2Cr_2O_7 - H_2CrO_4$ | Pt	0,95	< 0,19
Co | $NaC_2H_3O_2 - H_2CrO_4$ | Pt	1,52	0,4

Vergrössert man die eigene E. M. K. dieser Elemente durch Einschaltung einer E. M. K. von genügender Stärke, so löst sich das Metall nicht mehr auf, sondern es entweicht Sauerstoff an ihm, es wird also völlig inaktiv. Vergleich der Metalle zeigt, dass Chrom am leichtesten inaktiv wird und diesen Zustand am zähesten festhält, am wenigsten Cobalt. Nur die Natur des Anions des Elektrolyten ist von Einfluss. Für die Metalle Fe, Ni und Co müssen es Sauerstoffsalze sein. Ni und Co werden durch blosse Berührung mit solchen Salzen nicht inaktiv.

Schliesslich lassen sich ähnliche Vorgänge auch an Silber und Blei beobachten. Im Anschluss an obige Tabelle ergiebt sich für die Kombinationen:

Ag | Na_2SO_4 — H_2CrO_4 | Pt	0,78	etwa 0,19
Pb | Na_2SO_4 — H_2CrO_4 | Pt	1,78	$< 1,0$

Bei Erhöhung des Eigenstroms dieser Ketten durch eine fremde E. M. K. bildet sich an beiden Elektroden das betreffende Superoxyd.

M. le Blanc sucht diese Erscheinungen in einem Vortrag Die Bildungsgeschwindigkeit von Ionen und die Umwandlung unedler Metalle in edle[1] durch veränderliche Bildungsgeschwindigkeit der Ionen der betreffenden Metalle zu erklären. Metalle, die ihre Ionen sehr langsam bilden, werden sich sehr langsam lösen, an ihnen wird sich, wenn sie Anoden eines genügend starken Stromes sind, Sauerstoff entwickeln, d. h. sie werden sich als edle Metalle verhalten. So ist die Inaktivirung d. h. Veredelung des Chroms in Hittorfs Versuchen darauf zurückzuführen, dass die Bildungsgeschwindigkeit der zwei- und dreiwerthigen Chromionen auf ein Minimum herabgedrückt ist. Auch nichtmetallische Körper können sehr variable Ionenbildungsgeschwindigkeit haben. Ein Beispiel ist die Salpetersäure. In verdünnter Lösung wirkt sie wie andere indifferente Säuren gleicher Wasserstoffionenkonzentration, löst Zink, Kupfer, Silber nur sehr langsam. Eine Spur Nitrit belebt aber die Oxydation ausserordentlich, ohne dass Wasserstoffentwicklung eintritt. So hat das Element

Zink | Zinksulfat — Salpetersäure | Platin

am Platin einen Potentialsprung von —0,2 Volt, und am Platin tritt kräftige Wasserstoffentwicklung auf. Ein Tropfen Kaliumnitrit erhöht den Potentialsprung auf —1,2 Volt, die Wasserstoffentwicklung hört auf. Die Erklärung liegt nach Ihle in der Doppelnatur der Salpetersäure, die auch Hydroxyl- und Sauerstoffionen abspalten und dadurch oxydirend wirken kann; die Bildungsgeschwindigkeit dieser Ionen ist es, die durch den Nitritzusatz so stark erhöht wird.

Hier ist eine Beobachtung von W. Ostwald zu erwähnen, die er in zwei sehr eingehenden und viele experimentelle Daten enthaltenden Arbeiten Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren[2] beschrieben hat und die vielleicht mit den Hittorf'schen Chromversuchen in Zusammenhang steht. Verschiedentlich ist schon früher konstatirt worden, dass gewisse chemische Reaktionen einen periodischen Verlauf zeigten, indem die Reaktionsgeschwindigkeit bald grösser, bald kleiner war. Verf. fand, dass diese Periodicität bei der Auflösung des Chroms sehr ausgeprägt

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 472 und 476.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 33—76 und 204—256.

ist. Er löste Chromstückchen durch Säuren in Gefässen, die mit einer kapillaren Ausflussöffnung versehen waren (vergl. das Amperemanometer S. 29) und übertrug den durch die Wasserstoffentwicklung entstehenden und mit ihr proportionalen Druck in dem Gefäss durch eine sinnreiche Hebelvorrichtung auf eine Schreibvorrichtung, die den zeitlichen Verlauf der Druckkurve auf eine sich abwickelnde Papierrolle registrirte. Eine grosse Anzahl von Abbildungen zeigt, dass die Periodicität bei der Auflösung desselben Stückes sehr regelmässig ausgebildet ist, sowohl was die Periodendauer, wie die Schnelligkeit des Anstiegs und Abfalls anlangt. Die Erscheinung ist dem Metall, nicht der Flüssigkeit eigen, da verschiedene Stücke in derselben Lösung verschiedene Perioden aufwiesen, zuweilen gar keine oder unregelmässige, auch wenn sie aus derselben Schmelze stammten, da ferner zwei sich nicht berührende Stücke gleichzeitig in demselben Gefäss ihre Eigenkurven summirten, bei Berührung aber synchrone Perioden zeigten.

Mit der Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gehen Spannungsänderungen Hand in Hand, da bei schneller Auflösung, dem Maximum, das Metall um etwa 0,1 Volt positiver ist als bei langsamer Auflösung, dem Minimum der Kurven. Geringe Zusätze zur Säure ändern die Kurven oft erheblich; so wirken bei Benutzung von Salzsäure Jodkalium, Cyanide, Rhodanide, Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd und andere Reduktionsmittel verlangsamend, und zwar KJ am wenigsten, HCOH am stärksten, Salpetersäure, Bromsäure u. a. beschleunigend (d. h. die Perioden werden verkürzt). Dextrin und andere Kohlenhydrate scheinen begünstigend auf die Entstehung von Schwingungen zu wirken, da Zusatz derselben auch solche Stücke, die sich ohne denselben gleichmässig auflösten, zu periodischer Auflösung zwang. Wegen einer grossen Anzahl Variationen, die Verf. durch Aenderung der Versuchsbedingungen hervorrief, muss auf das Original verwiesen werden, weil sie in kurzem Auszug schlecht wiederzugeben sind und trotz der für eine experimentelle Untersuchung mustergültigen Behandlung des Problems zu einer theoretischen Erklärung der Erscheinung nicht führten.

F. J. Micheli hat die Oberfläche der Metalle Eisen und Chrom im aktiven und inaktiven Zustande optisch untersucht (Elektromotorische Kraft und optische Konstanten des Chroms[1]) und kommt zu dem Resultat, dass das Eisen im passiven Zustande von einer Oxydhaut bedeckt ist (was übrigens sehr leicht möglich

1) Arch. des Sciences Phys. et Nat. (4) **10**. 122—131.

ist, aber darum doch nicht die Ursache des Passivwerdens zu sein braucht), während sich am Chrom die Oxydschicht nicht nachweisen liess. Das durch Salpetersäure aktiv gemachte Chrom hat in der Kette



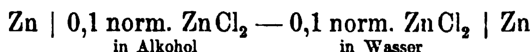
$$Cr \mid NaCl - H_2CrO_4 \mid Pt$$

die E. M. K. 1,58, das inaktive Chrom nur 0,448 Volt. Nicht vereinbar mit Hittorf's Beobachtungen ist diejenige des Verf., dass das Chrom an der Luft allmählich vom aktiven in den inaktiven Zustand zurückkehrt. Behandlung mit geschmolzenem $ZnCl_2$ machte das Chrom noch aktiver, die E. M. K. stieg auf 1,71 Volt und hier zeigten sich Anlauffarben und eine deutlich erkennbare Oxydschicht.

Dass die Potentialdifferenzen bei der Berührung von Quecksilber mit Chlorkalium und Chlornatrium im Beisein von Kalomel gleich gross sind, und zwar etwa 0,56 Volt, wurde von Rothé[1] noch einmal konstatirt.

In zwei Arbeiten: Physikalisch-chemische Studien am Zinn II[2] und III[3] theilt E. Cohen im Anschluss an seine vorjährige Arbeit[4] dilatometrische Versuche zur Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn mit. Bei etwa 31° ändert sich die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr. Verf. weist darauf hin, dass vielleicht auch an Antimon, Aluminium, Mangan und Silber ähnliche Erscheinungen auftreten. Versuche, einen Einfluss von Erschütterungen auf die Umwandlungserscheinung aufzufinden, führten zu keinem Resultat. Gegenwart von Pinksalz hat einen Einfluss sowohl auf die Geschwindigkeit der Umwandlung wie auch auf die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit. Die Vorgeschichte des Metalls übt einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus. Elektrische Messungen werden angekündigt.

Aus den Versuchen von Kahlenberg[5] ergiebt sich für die Lösungstension des Zinks in Aethylalkohol der Werth $1{,}9 \times 10^{10}$, da das Einzelpotential des Zinks gegen eine $^1/_{10}$ normale $ZnCl_2$-Lösung in Alkohol 0,327 ist. H. C. Jones und A. W. Smith[6] haben die E. M. K. des Elementes



$$Zn \mid \underset{\text{in Alkohol}}{0{,}1 \text{ norm. } ZnCl_2} - \underset{\text{in Wasser}}{0{,}1 \text{ norm. } ZnCl_2} \mid Zn$$

zu 0,195 Volt gefunden, woraus sich nach der Nernst'schen Formel die Lösungstension des Zinks gegen alkoholische Lösungen in guter

1) Journ. de Phys. (3) **9**. 543—545.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 57—62.
3) Ib. **35**. 588—597.
4) Jahrb. **6**. 162.
5) Ib. **6**. 155.
6) Amer. Chem. Journ. **23**. 397—403.

Uebereinstimmung mit dem Kahlenberg'schen Werth zu $2{,}7 \times 10^{10}$ berechnet. Die Dissociation des Zinkchlorids in Alkohol wurde durch kryoskopische Messungen zu 6,5% bestimmt und in Rechnung gesetzt. Die Lösungstension des Zinks in Wasser ist also etwa 10^8 mal so gross als in Alkohol.

Auf der Naturforscherversammlung dieses Jahres zu Aachen hielt G. Bodländer einen Vortrag: Ueber Gleichgewichte zwischen Cupro- und Cupriionen (nach Versuchen von Dr. Storbeck).[1] Nach den Untersuchungen von Abegg und Bodländer besteht ein enger Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen eines Metalls einerseits und seiner Stellung in der Spannungsreihe andrerseits (Affinitätstheorie[2]). Nun ist aber bei Metallen mit wechselnder Valenz die Spannung immer nur gegen Lösungen bekannter Konzentration von Verbindungen einer Oxydationsstufe bekannt, beim Quecksilber gegen Mercuroionen, beim Kupfer gegen Cupriionen. Es wäre möglich, dass sich die Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe erheblich verschiebt, wenn man seine Spannung gegen eine normale Lösung der anderen Art von Ionen bestimmt. Um diese Frage zu streifen, wurde versucht, eine Lösung von Cuproionen bekannter Konzentration aufzufinden, aus deren Spannung gegen Kupfer sich die Spannung einer normalen Lösung berechnen lassen kann. Am geeignetsten erschien Kupferchlorür, dessen Löslichkeit in reinem Wasser nicht gar zu klein sein konnte. Bei Behandlung von Kupferchlorür mit reinem Wasser unter völligem Ausschluss von freiem Sauerstoff ergab sich aber, dass sich Kupferchlorür nur unter Zersetzung löst. Neben einer nicht sehr starken, aber messbaren Hydrolyse nach der Gleichung



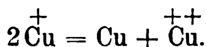
$$CuCl + H_2O = CuOH + HCl$$

erfolgt ein Zerfall in Kupfer und Kupferchlorid (vergl. S. 25):



$$2\,CuCl = Cu + CuCl$$

oder



$$2\,\overset{+}{Cu} = Cu + \overset{++}{Cu}.$$

Es erfolgt also eine Umkehrung der Reaktion, die bei Gegenwart von überschüssigen Chlorionen zur Bildung des Kupferchlorürs führt. Die gesättigte Lösung ist für $\overset{++}{Cu}$-Ionen 0,0023-atom.-normal und für $\overset{+}{Cu}$-Ionen 0,0004-normal. Daraus ergiebt sich von selbst die Spannung der $\overset{+}{Cu}$-Ionen gegen Kupfer, da sie in dieser Lösung der Spannung der $\overset{++}{Cu}$-Ionen gegen Kupfer gleich sein muss. Sie beträgt,

1) Abdruck eines Referates von Bodländer, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 159.
2) Jahrb. 6. 7.

bezogen auf Wasserstoff gegen normale Konzentration von Wasserstoffionen = 0, — 0,24 Volt. Mithin ist die Spannung des Kupfers gegen eine normale Lösung von Cuproionen — 0,43 Volt, während sie gegen eine normale Lösung von Cupriionen — 0,34 Volt beträgt.

Die Untersuchung des Gleichgewichtes von Kupfer mit Cupro- und Cupriionen bei Gegenwart wechselnder Mengen der letzteren, die in Form von Cuprisulfat dem Wasser zugesetzt waren, ergab, dass das Verhältniss $C^2_{\overset{+}{\mathrm{Cu}}} : C_{\overset{++}{\mathrm{Cu}}}$ konstant ist. Das ist nur möglich, wenn die Cupriionen einatomig sind, also nicht die Struktur $\overset{+}{\mathrm{Cu}} - \overset{+}{\mathrm{Cu}}$ besitzen. Es erklärt sich aus diesem Verhalten der Cuproionen einerseits die weitgehende Umwandlung des Kupferoxyduls bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Cuprisulfat und Kupfer, andererseits der Uebergang der Cuprisalze auf Zusatz von Jodiden in Kupferjodür und freies Jod. Wenn die Konzentration der Cupriionen C_i, die der Cuproionen C_o ist, beide Grössen in Atomnormalitäten gemessen, so wird bei dem Uebergang der Cupri- in Cuproionen die elektromotorische Kraft frei:

$$E = 0{,}126 + 0{,}029 \log \frac{C_i}{(C_o)^2}.$$

Da die Menge der Cuproionen in einer Lösung von Kupferjodür sehr klein ist, erreicht der zweite Summand einen solchen Werth, dass E grösser ist als 0,52 Volt, d. h. grösser als die elektromotorische Kraft, die zur Entladung von Jodionen ausreicht. Man kann aus der Löslichkeit des Kupferjodürs das Gleichgewicht zwischen festem Kupferjodür, Cupriionen, Jodionen und Jodmolekülen auf Grund obiger Gleichung berechnen.

In der Diskussion regte von Baeyer die Frage an, ob es nicht zwei Arten von Cuprosalzen geben könne, mit Ionen $\overset{+}{\mathrm{Cu}} - \overset{+}{\mathrm{Cu}}$ und mit einfachen Ionen $\overset{+}{\mathrm{Cu}}$. Benzoëphtalsaures Kupfer trete in einer löslichen und einer unlöslichen Form auf, und es möge sich lohnen, auch bei den anorganischen Kupfersalzen nach solchen Fällen zu suchen und beide Formen zu isoliren.

Cl. Immerwahr bestimmte die Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge durch Vergleich mit der Normalelektrode,[1] um die Ionenkonzentration dieser Niederschläge kennen zu lernen. Die sorgfältig hergestellten Niederschläge wurden 12 bis 24 Stunden zur Herstellung der gesättigten Lösung mit dem Lösungsmittel geschüttelt, abgesehen

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**. 269—278 und **25**. 112.

von $Cu(OH)_2$, CuCl, CuBr und CuJ, die wegen ihrer Veränderlichkeit nur kurze Zeit mit der Hand geschüttelt wurden. Für die Potentialdifferenz des Kupfers in molekularnormaler Kupfersulfatlösung bei 25° ergab sich — 0,5922 Volt („absolute" Zählung) während. sich aus den Beobachtungen Neumann's — 0,5939 berechnet. Folgende Tabelle enthält die untersuchten schwerlöslichen Salze, den Elektrolyten, in dem die Salze suspendirt waren (der übrigens immer in Bezug auf KNO_3 normal war), die Cu-Ionenkonzentration und das „absolute" Potential der Kupferelektrode gegen die Lösung.

Cu Salz	Elektrolyt	Abs. Potential	$\overset{++}{Cu}$-Ionen-Konzentration
$Cu(COOCH_3)_2$	0,05 n. — $NaCOOCH_3$	— 0,58	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$
$CuCO_3$	0,046 n. — K_2CO_3	— 0,456	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
$Cu(OH)_2$	0,00016 n. — $Ba(OH)_2$	— 0,393	$3 \cdot 10^{-8}$
"	0,025 n. — $Ba(OH)_2$	— 0,370	$5 \cdot 10^{-9}$
CuO (aus heisser Lösung gefällt)	0,025 n. — $Ba(OH)_2$	— 0,298	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$
CuO (durch Glühen von $CuCO_3$ dargestellt)	0,025 n. — $Ba(OH)_2$	— 0,056	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$
CuS	0,067 n. — H_2S	— 0,304	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$
"	0,05 n. — NH_4HS	+ 0,376	$2 \cdot 10^{-34}$
"	0,05 n. — NaHS	+ 0,406	$2{,}5 \cdot 10^{-35}$
Weinsäure komplex; Cu = 0,033 Mol pro Liter	0,166 n. Seignettsalz	— 0,360	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$

Messungen der Kupferionenkonzentrationen im NH_3- und KCN-Komplex führten zu keinen einheitlichen Resultaten, da fortwährende Aenderungen der Konzentration konstatirt wurden.

Drei Arbeiten, Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze von F. W. Küster und A. Thiel,[1] Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren von A. Thiel[2] und Das Potential des Silbers in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber von A. Thiel[3] behandeln die Wirkung der Mischbarkeit des für Elektroden zweiter Art als Depolarisator benutzten Gemenges schwerlöslicher Silbersalze auf das Potential dieser Elektroden. Bei Ketten aus Elektroden erster Art (Metall in der Metallsalzlösung, reversibel in Bezug auf das Kation) kann man zwei Typen von Konzentrationsketten unterscheiden, solche, in denen das Material der Elektroden von gleicher

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**. 25—27.
2) Ib. **24**. 1—64.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**. 305—307.

Zusammensetzung, die die Elektroden umspülenden Salzlösungen aber von ungleicher Konzentration sind, und solche, in denen der Elektrolyt der gleiche, die Metallelektroden, z. B. Amalgame, jedoch von verschiedener Konzentration sind. Für beide gilt die Nernst'sche Formel. Beide Typen sind aber auch bei Elektroden zweiter Art (Metall, bedeckt mit einem schwerlöslichen Metallsalz in einer Lösung mit gleichem Anion, aber ungleichem Kation, reversibel in Bezug auf das Anion) realisirbar, und zwar lässt sich der zweite Typus dadurch herstellen, dass ein Gemisch zweier schwerlöslicher Salze als Depolarisator benutzt wird. Hier lassen sich nun verschiedene Fälle unterscheiden, die Thiel in der dritten Arbeit bespricht. Das Potential der Elektroden hängt in jedem Falle von der Konzentration der Metallionen ab, welche die Mischung in die Lösung sendet. Diese durch die Gesammtlöslichkeit bestimmte Grösse ist wiederum von der Beziehung der beiden im Bodenkörper enthaltenen Salze zu einander abhängig, d. h. von ihrer gegenseitigen Mischbarkeit, dem Grad der Isomorphie und von der relativen Grösse der Einzellöslichkeiten. Bestimmt man das Potential einer Elektrode zweiter Art mit gemischtem Depolarisator, indem man die Zusammensetzung der Mischung ändert, so wird die Kurve ›Potential/Zusammensetzung der Mischung‹ verschiedene Gestalt je nach der Mischbarkeit annehmen. Mischen sich die Depolarisatoren in keiner Weise, so wird das Potential den niederen Werth für den leichter löslichen Depolarisator behalten, bis der Prozentsatz desselben in der Mischung Null wird. Silber, mit Gemisch von Jod- und Chlorsilber bedeckt, repräsentirt wahrscheinlich einen solchen Fall. Ist die Mischbarkeit eine sehr beschränkte, wie bei Brom- und Jodsilber, so ändert sich das Potential erst bei sehr hohen Jodsilberkonzentrationen. In diesem Falle blieb es z. B. von 29,5 bis zu 92,0% AgJ auf etwa — 0,360 Volt, bei 98,4% war es — 0,3483 Volt, bei 99,4% — 0,2597 Volt, um dann sehr schnell auf — 0,1372 Volt zu steigen. Bei vollkommener Mischbarkeit (es ist bisher kein Beispiel aufgefunden) wird das Potential gradlinig von dem Werth für das löslichere Salz zu dem für das unlöslichere steigen. Bei niederen Graden der Isomorphie wird die Kurve mehr oder weniger von der Graden abweichen. Sind die Löslichkeiten sehr verschieden, so wird das Potential mit zunehmendem Prozentgehalt des schwerlöslichen Salzes stetig aber beschleunigt, d. h. konvex gegen die Prozentgehaltachse, oder verzögert, d. h. konkav steigen. Ein solcher Fall findet sich bei Mischungen von Chlor- und Bromsilber, deren Kurve ungefähr das Aussehen der Fig. 38 hat. Es treten hier also „Mischpotentiale" auf. Sind die Löslichkeiten

sehr wenig verschieden, so kann es vorkommen, dass durch Zusatz des schwerlöslichen Salzes die Gesammtlöslichkeit grösser wird als die des leichtlöslichen Salzes. Dann wird das Potential der Elektrode mit wachsendem Prozentgehalt des schwerlöslichen Salzes zuerst verzögert fallen, ein Minimum passiren und dann beschleunigt steigen. — Bei unvollkommener Mischbarkeit treten in den Potentialkurven hori-

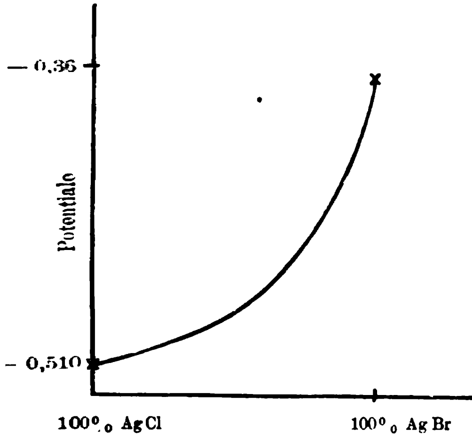


Fig. 38.

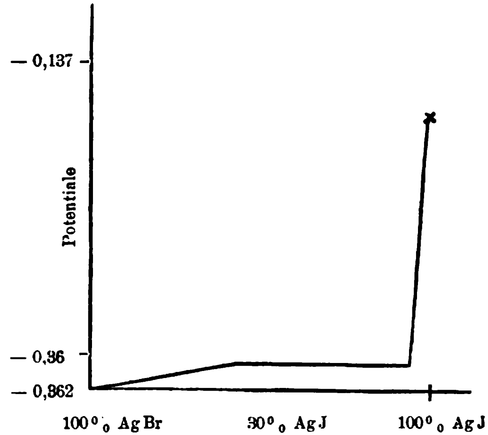


Fig. 39.

zontale Strecken auf. Im Falle der Bromsilber-Jodsilbermischungen steigt zunächst das Potential bis zu etwa 30 % AgJ von — 0,362 bis — 0,360. Da hört die Mischbarkeit auf und das Potential bleibt konstant auf dem Werthe, der zu der gesättigten Lösung des AgJ im AgBr gehört, um später, wie oben mitgetheilt, wieder stark beschleunigt zu steigen. Fig. 39 stellt diesen Fall dar (die Unstetigkeit rechts in der Figur ist abgerundet zu denken). — Schliesslich liegt in dem Gemisch Rhodansilber-Bromsilber ein Beispiel vor, wo sich die Löslichkeiten sehr wenig unterscheiden (11,5 : 8), infolgedessen die Silberionenkonzentration zunächst wächst beim Zusatz von Rhodan- zum Bromsilber, das Potential also fällt, dann konstant bleibt, um später zu steigen. Fig. 40 soll den Fall darstellen, doch sind Zahlen nicht mitgetheilt. In Bezug auf die chemischen Folgerungen

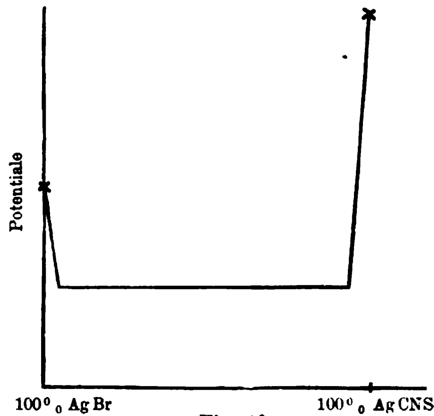


Fig. 40.

aus den Messungen, sowie die Beschreibung der Versuchseinzelheiten etc. muss auf das Original (zweite Arbeit) verwiesen werden.

Aus den Bestimmungen der Reaktionswärme des rothen und gelben Quecksilberoxyds mit Blausäure zu 31550 und 31600 Kalorien von Varet und Berthelot und Spannungsmessungen von Th. Mark[1] an Ketten



$$Hg \mid HgO_{gelb} \underset{\text{in Kalilauge}}{\quad} HgO_{roth} \mid Hg,$$

welche Spannungen unter 1 Millivolt ergeben hatten, hat Ostwald den Schluss gezogen, dass die beiden Formen identisch und nicht isomer seien, da ja die Wärmetönung und die freie Energie bei beiden gleich sei. E. Cohen erklärt diesen Schluss in einer Arbeit Die vermeintliche Identität des rothen und gelben Quecksilberoxyds[2] für unrichtig, da Messungen derselben Ketten mit einer genaueren Messmethode bei 25° eine Spannung von 0,685 Millivolt in vorzüglicher Uebereinstimmung unter den verschiedenen Messungen ergaben und sich aus diesem Werthe und dem Temperaturkoeffizienten der Kette, 0,0088 Millivolt, nach der Helmholtz-Gibbs'schen Gleichung ein Unterschied von 50 Kal. berechnet, in gleicher Grössenordnung wie nach den Messungen von Varet und Berthelot.

W. Ostwald erklärt in einer Entgegnung: Ueber die vermeintliche Isomerie des rothen und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper[3] die Potentialdifferenz von 0,685 Millivolt durch Verschiedenheit der Ionenkonzentration in den Lösungen der beiden Modifikationen. Das grobkörnige rothe Quecksilberoxyd, welches übrigens durch Zerreiben hellere Farbe annimmt, muss, wie die Lehre von der Oberflächenenergie fordert, weniger löslich sein als das feinkörnige gelbe. Aus dem Potentialunterschied von 0,685 Millivolt ergiebt sich eine Verschiedenheit der Löslichkeit von 5,3%, und Verf. konnte durch Schüttelversuche einen Unterschied von 7% ermitteln. Wurde das rothe Oxyd während der Auflösung mit Granatkugeln durch Drehen des Gefässes zermalmt, so stieg die Löslichkeit sogar noch über die des gefällten gelben Oxydes hinaus. Auch bei anderen Stoffen wurden analoge Beobachtungen gemacht. Verf. weist auf die Bedeutung dieser Beobachtungen für Löslichkeitsbestimmungen, sowie für die Ermittlung der Oberflächenspannung zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten hin.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**. 159 (1895).
2) Ib. **34**. 69—79.
3) Ib. **34**. 495—503.

Zur Bestimmung der Ionenkonzentration von organischen Säuren durch Messungen von Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden hat O. F. Tower früher eine Methode angegeben[1], doch konnten seine Resultate von W. A. Smith und von H. Fernau[2] nicht wieder erhalten werden. O. F. Tower[3] veröffentlicht jetzt eine neue Arbeit über dasselbe Thema, in der er seine Messungen wiederholt und zu dem Resultat kommt, dass die Methode nicht genau ist, da das Mangansuperoxyd durch die organischen Säuren angegriffen wird.

Eine Arbeit von F. Crotogino (Studien über Oxydationspotentiale[4]) enthält die Messung einiger Einzelpotentiale und ist auch in Bezug auf die Anwendung der Dissociationstheorie auf analytische Probleme interessant. Das Oxydationspotential π berechnet sich nach der Formel

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c'^{n'_1}_1 c'^{n'_2}_2 \dots} \cdot K,$$

worin K die Gleichgewichtskonstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $F = 96630$ Coulombs, s die Werthigkeit der Reaktion, d. h. die Anzahl der beim Stromdurchgang erzeugten Ionenladungen ist, wenn n_1, $n_2 \dots$ Mol verschwinden; durch die Aufnahme negativer oder Abgabe positiver Ladungen an die zu oxydirenden Substanzen ist die Wirkung eines Oxydationsmittels definirt. c sind die Konzentrationen der verschwindenden Substanzen mit den Werthigkeiten n, c' die der entstehenden mit den Werthigkeiten n'. Die Oxydationswirkung der Permanganate lässt sich z. B. durch die Formel



$$\overset{-}{\mathrm{Mn}O_4} + 4\overset{+}{\mathrm{H}} \rightleftarrows \overset{++}{\mathrm{Mn}} + 4\overset{-}{\mathrm{OH}} + 5\oplus$$

darstellen ($\oplus$ bedeutet 96630 Coulombs in Form positiver Ladungen), wofür sich unter Berücksichtigung der Dissociationskonstanten des Wassers

$$c_{\overset{+}{\mathrm{H}}} \cdot c_{\overset{-}{\mathrm{OH}}} = \text{konst.} = k$$

die Formel

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln K \frac{c_{\overset{-}{\mathrm{Mn}O_4}} \cdot c^8_{\overset{+}{\mathrm{H}}}}{c_{\overset{++}{\mathrm{Mn}}} \cdot k^4}$$

ergiebt (c bedeuten die Konzentrationen der im Index verzeichneten Ionen). Man sieht, dass die Wasserstoffionenkonzentration für die Oxydationskraft wesentlich ist, was sich bei allen Sauerstoff ab-

1) Jahrbuch 2. 17.
2) Ib. 3. 21.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 32. 566—577.
4) Zeitschr. f. anorg. Chemie 24. 225—262.

gebenden Oxydationsmitteln wiederfindet. Es muss also die Oxydationskraft des Permanganats vom Säurezusatz abhängig sein, eine Folgerung, die eine ausserordentlich wichtige Bestätigung dadurch findet, dass es F. W. Küster durch auf Grund dieser Ueberlegungen angestellte Versuche gelang, durch Zusatz von Säure verschiedener Wasserstoffionenkonzentration zu der Permanganatlösung die Halogene Jod, Brom und Chlor zu trennen, einzeln abzudestilliren und titrimetrisch zu bestimmen. Verf. giebt die Küster'schen Versuche vervollständigt wieder. Auch elektrometrische Titration ist hier anwendbar, da das Oxydationspotential an der Stelle einen Sprung aufweist, wo ein Halogen völlig ausgetrieben ist. — Versuche, das Oxydationspotential Sauerstoff abgebender Oxydationsmittel direkt gegen eine Calomelelektrode zu messen, gelangen nicht, da es starken Aenderungen mit der Zeit unterworfen ist. Immerhin zeigten qualitative Versuche eine annähernd der Forderung der Theorie entsprechende Abhängigkeit der Oxydationskraft von der Wasserstoffionenkonzentration.

Für diejenigen Oxydationsmittel, welche ohne Sauerstoffabgabe reagiren, wie Halogene, Eisenoxydsalze, Ueberschwefelsäure, bei denen also nur Aufnahme oder Abgabe von Ladungen stattfindet, vereinfacht sich die Formel zu

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln K \frac{(Ox)^n}{(Re)^{n'}},$$

worin π, R, T, s, F, K dieselbe Bedeutung haben wie oben, (Ox) die Konzentration des Oxydationsmittels, (Re) der reduzirten Substanz ist gemäss der Reaktionsformel



$$n\,Ox \rightleftarrows n'\,Re + s\oplus .$$

Die vorletzte Gleichung ist von Peters[1] für $\overset{+++}{Fe} \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + \oplus$ und von Schaum[2] für $\overset{---}{Fe(CN)_6} \rightleftarrows \overset{----}{Fe(CN)_6} + \oplus$ bestätigt worden.

Ein weiteres, der Messung von Oxydationspotentialen zugängliches Beispiel dieser Art ist das Oxydationsmittel Jodjodkalium.

Bei der Messung des Potentials der Jodelektrode, d. h. Platin in Jodjodkalium gegen eine Normalelektrode, worüber eine weitere Arbeit von F. W. Küster und F. Crotogino vorliegt,[3] tritt an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein Potential auf, das sich annähernd berechnen lässt, da aus den vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht, dass die Beweglichkeiten $l_{Cl} : l_{J_3}$ sich etwa verhalten wie $l_{Li} : l_{Na}$, und Messungen der Chlorkalium-Chlorlithium-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **26.** 193; Jahrb. **5.** 139.
2) Jahrb. **5.** 141.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23.** 87 und 88.

kette vorliegen. Berücksichtigt man diese Korrektion nicht, so wird die Gleichgewichtskonstante K der Oxydationsreaktion durch Jodjodkalium mit Abnahme der Jodkaliumkonzentration etwas steigen. Für die Jodelektrode berechnet sich die Gleichgewichtskonstante aus dem gemessenen Potential π zu

$$\log K = \frac{\pi}{0{,}0259} + \log \frac{c_{\bar{J}}^2}{c_{J_2}}.$$

Eine Versuchsreihe an mit Jod gesättigten Jodkaliumlösungen ergab schwaches Ansteigen von $\log K$ von 12,09 bis 12,87 mit wachsender Verdünnung des Jodkaliums. Die E. M. K. von Konzentrationsketten bei Konzentrationsverschiedenheit des Jodkaliums um den Faktor 2 betragen im Mittel 0,019 Volt, während sie sich zu etwa 0,017 Volt berechnen. Die Potentiale der Jodelektrode fanden Verf. für die Verdünnung v (in Bezug auf die Konzentration des KJ)

$v =$	1	2	4	16	64	256	1024
$-\pi$ Volt $=$	0,279	0,295	0,313	0,351	0,391	0,432	0,473

Konzentrationsketten, die konstante Mengen Jodkalium, aber wechselnde Mengen titrirbaren Jods enthalten, berechnen sich unter der Annahme, dass für das Potential die Konzentration des „freien" Jods (J_2) maassgebend ist, die aus den Untersuchungen von Jakowkin[1] über das Gleichgewicht



$$\bar{J}_3 \rightleftarrows J_2 + \bar{J}$$

entnommen werden kann, zu

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{c_{J_2}}{c'_{J_2}} = 0{,}0295 \log \frac{2x}{x'},$$

worin x angiebt, ein wie grosser Theil des Jods von dem Trijodion abgespalten ist. Bei geringem Jodzusatz zur Jodkaliumlösung wird x nahe gleich Null, so dass man hat

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{,}0089 \text{ Volt}.$$

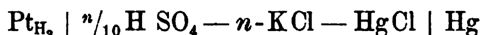
Folgende Tabelle giebt eine Messungsreihe für $^1/_8$-n-Jodkaliumlösung wieder. Die Verdünnung v ist auf Jod bezogen.

$v =$	Volt	Differenzen gef.	Differenzen ber.
32	— 0,300	10	9,8
64	— 0,290	10	9,1
128	— 0,280	9	9,1
256	— 0,271	10	—
512	— 0,261	9	—
1024	— 0,252	8	—
2048	— 0,244	9	8,9
4096	— 0,235		

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **20**. 19 (1896).

Wie in diesem Falle, so nähern sich die Differenzen auch bei anderen KJ-Konzentrationen mit der Verdünnung dem Werth 0,0089. — Aehnliche Versuche an bromhaltigen Bromkaliumlösungen scheiterten wegen der Flüchtigkeit des Broms. Die H-Ionenkonzentration hat, wie die Theorie voraussehen lässt, keinen Einfluss auf die Jodelektrode, was experimentell festgestellt wurde.

Zum Schluss werden Messungen an Sauerstoffelektroden und Wasserstoffelektroden mitgetheilt, welche zeigen, dass erstere nur sehr langsam, letztere bei weitem schneller sich einstellten. Die E. M. K. der Kette



$$Pt_{H_2} \mid {}^{n}/_{10} H\,SO_4 - n\text{-}KCl - HgCl \mid Hg$$

fand Verf. zu 0,336 Volt; nach Abzug der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten, 0,0155 Volt, ergiebt sich 0,320 Volt, während Neumann 0,321 Volt fand.

Vergleiche der Luftelektrode mit der Sauerstoffelektrode ergaben, wie auch von anderen Forschern gefunden ist, viel zu grosse Werthe für das Potential der Luftelektrode gegenüber dem theoretischen Werth — 0,0082 Volt. Vergl. Bose S. 192.

In einem Vortrag Ueber Oxydations- und Reduktionsketten[1] betont R. Luther, dass man alle elektromotorisch wirksamen Ketten als Reduktions- resp. Oxydationsketten auffassen kann, wie z. B. im Daniellelement nichts anderes geschieht als Reduktion des $\overset{++}{Cu}$ zu Cu und Oxydation des Zn zu $\overset{++}{Zn}$. Für chemische Ketten lassen sich die Halbelemente in eine Reihe aufstellen, ebenso wie die Metallpotentiale, die die Stärke der Oxydationskraft ausdrücken wird. Interessant ist die Benutzung der Oxydation von Ferrosalz durch Chromat als Element. Chemisch indifferente Stoffe ändern die E. M. K. eines solchen Elementes nicht. Die E. M. K. ändert aber sofort ihren Werth, wenn man z. B. zur Ferro-Ferriseite Natriumacetat, oder zur Chromat-Chromsalzseite Säure zusetzt. Da nämlich bei der Reduktion von Chromat zu Chromsalz die Lösung alkalischer wird, d. h. weil Wasserstoffionen verschwinden, muss Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen den Vorgang begünstigen, die oxydirende Wirkung von Chromat erhöhen und die E. M. K. steigern (vgl. S. 205). Die Erhöhung der oxydirenden Wirkung von Chromat durch Säure ist eine analytisch-chemisch wohlbekannte Thatsache. Ebenso bekannt ist die Erhöhung der reduzirenden Kraft von Ferrosalz durch Zusatz von Natriumacetat. Der Grund ist der, dass Ferriacetat sehr wenig dissociirt ist. Durch Zusatz von Acetionen muss eine gewisse Menge Ferriionen ver-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 19—20.

schwinden, und mithin der Uebergang von Ferroion in Ferriion begünstigt werden.

Das Problem der Oxydation im Allgemeinen behandeln R. Luther und D. R. Wilson energetisch in einer anderen Untersuchung: Ueber das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen I.[1] Die Arbeit, d. h. die Aenderung der freien Energie beim Uebergang eines hylotropen Systems, das drei Oxydationsstufen haben kann, von der niedrigsten (N) zur höchsten (H) Oxydationsstufe sei A_{NH}, von der niedrigsten zur mittleren (M) $= A_{NM}$ und von der mittleren zur höchsten A_{MH}; dann ist nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie

$$A_{NM} + A_{MH} = A_{NH}$$

oder in elektrischem Maass ausgedrückt, da $N + aF = M$; $M + bF = H$ und $N + (a+b)F = H$ ist, worin F 96630 Coulombs, a und b positive ganze Zahlen sind, ergiebt sich die elektromotorische Kraft π des Oxydationsvorganges

$$aF\pi_{NM} + bF\pi_{MH} = (a+b)F\pi_{NH}$$

$$\pi_{NH} = \frac{a\pi_{NM} + b\pi_{MH}}{a+b}.$$

Man sieht, dass die E. M. K. der direkten Oxydation von der niedrigsten zur höchsten Oxydationsstufe nicht etwa die Summe der anderen beiden E. M. K. ist, sondern zwischen ihnen liegt. Verff. haben zwei Fälle experimentell untersucht, bei denen alle drei Oxydationsvorgänge direkt gemessen werden konnten, und zwar den Fall

NM . . . . $Cu_{met.} + \bar{Cl} + 1F = CuCl_{fest}$

MH . . . . $CuCl_{fest} + 1F = \overset{++}{Cu} + \bar{Cl}$

NH . . . . $Cu_{met.} + 2F = \overset{++}{Cu}$

und den analogen Fall mit Brom statt Chlor. Hier ist $a = b = 1$. Die galvanischen Ketten, die zur Ermittlung der drei π-Werthe gemessen wurden, und eine sehr gute Konstanz und Reproduzirbarkeit aufwiesen, bestanden aus der Normalelektrode und den Halbelementen für

1. NM: Cu | $\underset{fest}{CuCl}$ | KCl-Lösung gesättigt mit CuCl —
2. MH: Pt | $\underset{fest}{CuCl}$ | $CuSO_4$-Lösung gesättigt mit CuCl —
3. NH: Cu | $CuSO_4$.

Die Messungen ergaben:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 34. 488—494.

π_1 (Elektrode-Elektrolyt) für	$Cu_{met.}$, $CuCl_{fest}$, $KCl (v = 20)$		$-0,4870$	Volt
π'_1 „ „	„ $Cu_{met.}$, $CuBr_{fest}$, $KBr (v = 20)$		$-0,4055$	„
π_2 „ „	„ $Pt_{met.}$, $CuCl_{fest}$, $\left.\begin{matrix} CuSO_4 \\ KCl \end{matrix}\right\} (v = 20)$		$-0,6375$	„
π'_2 „ „	„ $Pt_{met.}$, $CuBr_{fest}$, $\left.\begin{matrix} CuSO_4 \\ KBr \end{matrix}\right\} (v = 20)$		$-0,7205$	„
π_3 „ „	„ $Cu_{met.}$, $CuSO_4 (v = 20)$		$-0,5640$	„

Aus der obigen Gleichung berechnet sich unter Berücksichtigung, dass bei den Elementen $_2$ die Halogenkonzentration 0,925, bei den Elementen $_1$ 0,93 betrug,

aus π_1 und π_2 . . . . . . π_3 zu $-0,5632$ Volt
aus π'_1 und π'_2 . . . . . . π_3 „ $-0,5640$ „
beobachtet . . . . π_3 „ $-0,5640$ „

Die Alkalihalogene dienten zur Vermeidung einer E. M. K. zwischen den Flüssigkeiten. Ihr Zusatz hat auf die $\overset{++}{Cu}$-Konzentration keinen Einfluss, wie zum Ueberfluss durch kolorimetrische Messungen festgestellt wurde. Durch die Versuche bestätigt sich auch die Folgerung aus der Nernst'schen Theorie, dass das Anion auf den Potentialsprung Metall-Metallsalzlösung keinen Einfluss hat.

Normalelemente.

Clarkelement. — Die neue Form von Normalelementen und Normalelektroden, welche E. Bose[1] vorschlägt, bezweckt hauptsächlich, den inneren Widerstand zu verringern und das Element durch grosse Elektrodenoberflächen gegen Erschöpfung durch Stromentnahme unempfindlich zu machen. Verf. benutzt ein Exsikkatorgefäss, auf dessen Boden sich die Quecksilberelektrode, in dem eingesetzten Glasring die Amalgamelektrode befindet. Fig. 41 bedarf keiner weiteren Erläuterung. In den Zuleitungsrohren + und — befindet sich Quecksilber. Me bedeutet Zn oder Cd. — Um diesen Apparat als Normalelektrode zu benutzen, bedeckt man beides, Ring- und Gefässboden, mit $Hg \mid Hg_2Cl_2$ und füllt mit KCl-Lösung durch einen durch den Deckel führenden Trichter. — Entnahme von 0,0366 Amp. während einer Stunde verringerte die E. M. K. des Elementes nur um etwa 0,003 Volt.

Eine von H. T. Barnes[2] beschriebene zugeschmolzene Form der Clarkzelle wird durch Fig. 42 dargestellt. Bei *A* sind die gesammten Glastheile zu einem massiven Stab zusammengeschmolzen,

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 457—459.
2) Physic. Rev. **10**. 268—276.

die Platindrähte liegen in der Glasmasse eingeschmolzen. Durch *C* wird die Zelle gefüllt und dann das Ganze bei *B* zugeschmolzen. In den Zinkstab ist der aus der ihn umgebenden Glasröhre etwas herausragende Platinzuführungsdraht mitsammt einem kurzen Endchen der Röhre eingeschmolzen. Im Uebrigen bedarf die Figur keiner Erläuterung. Verf. theilt einige Messungen über die Konstanz der Zelle mit.

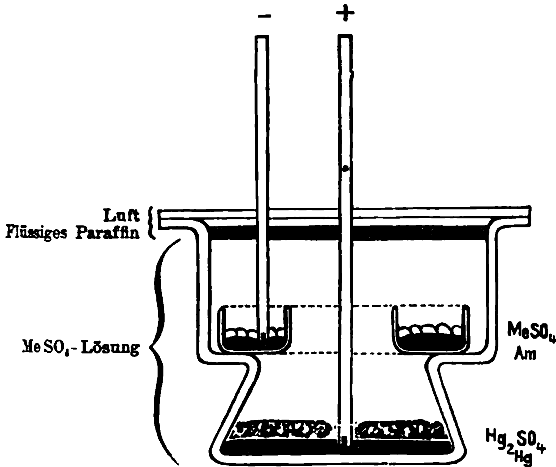


Fig. 41.

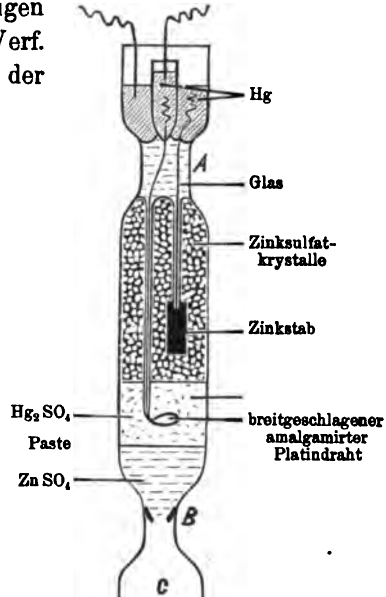


Fig. 42.

Die Clarkzelle ist das in Bezug auf seine Spannung, sowie auch seinen Temperaturkoeffizienten am genauesten und sorgfältigsten untersuchte Element und ist deshalb für eine experimentelle Bestätigung der Helmholtz-Gibbs'schen Gleichung

$$E = \frac{E_c}{n\,96630} + T \cdot \frac{dE}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

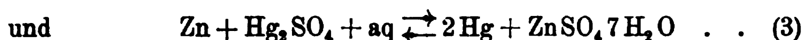
(E Spannung, T absolute Temperatur, E_c die Gesammtenergie in Volt, n die Werthigkeit) besonders geeignet. Sie ist deshalb auch schon zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes benutzt worden. E. Cohen macht nun in einer Arbeit: Zur Thermodynamik der Normalelemente I[1] darauf aufmerksam, dass bei den Berechnungen ein stöchiometrischer Vorgang übersehen wurde. Die Reaktionsgleichungen des Elementes



$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + ZnSO_4{}^{*} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 34. 62—68; Versl. kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1899/1900. 719—727, 1900/1901. 36—38, 116 u. 125.

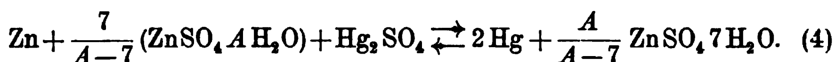
*) Dass Gleichung (2) für thermodynamische Berechnungen nicht geeignet ist, ist wohl niemals bezweifelt worden.



und $$Zn + Hg_2SO_4 + aq \rightleftarrows 2\,Hg + ZnSO_4\,7\,H_2O \quad . \; . \quad (3)$$

sind unrichtig, da jedes entstehende Zinksulfatmolekül der gesättigten Zinksulfatlösung 7 Moleküle Wasser zum Auskrystallisiren als $ZnSO_4\,7\,H_2O$ entzieht, was unberücksichtigt geblieben ist.

Ist A die vorher vorhandene Gesammtmenge des Wassers, so lautet die Reaktionsgleichung des Clark unterhalb 39°



$$Zn + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4\,A\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-7}\,ZnSO_4\,7\,H_2O. \quad (4)$$

Die Wärmetönung des Vorganges in der Clarkzelle ergiebt sich

nach Gleichung (2) zu	$E_{c(2)} = 55\,090$ Kal.		aus thermochemischen Daten
„ „ (3) „	$E_{c(3)} = 77\,780$ „		
„ „ (4) „	$E_{c(4)} = 81\,127$ „		
„ den elektrometr. Messungen	$E_c = 81\,490$ „		

letzterer Werth ist berechnet aus dem Mittel der Werthe von Callendar und Barnes und von Jäger und Kahle für den Temperaturkoeffizienten

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}001235 \text{ Volt.}$$

Umgekehrt gerechnet erhält man aus den thermochemischen Daten

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}001207 \text{ Volt.}$$

Oberhalb 39°, wo $ZnSO_4\,6\,H_2O$ das beständigere Hydrat ist, lautet die Reaktionsgleichung (A hat hier einen anderen Werth)



$$ZnSO_4 + \frac{6}{A-6}(ZnSO_4\,A\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-6}\,ZnSO_4\,6\,H_2O.$$

Es ergiebt sich

thermochemisch gemessen	75 179 Kal.
elektrochemisch „	75 677 „

Zu bemerken ist, dass bei den Messungen das Zinkamalgam statt Zink benutzt ist, die aber, so lange das Zink im Amalgam nicht unter 2% vorhanden ist, nach den Messungen von Lindeck, Hockin und Taylor, Kahle, Callendar und Barnes elektromotorisch dieselbe Wirkung haben.

In einer Arbeit: Ueber die Umwandlung von Hepta- und Hexahydrat des Zinksulfats im Clarkelement hat H. T. Barnes[1] Werthe für die E. M. K. des Clark gefunden, die den von Kahle und Jäger gefundenen nahe gleich sind, nämlich unter 39° in Volt:

1) Journ. of physic. Chem. 4. 1—20.

$$E_t - E_{15} = -0{,}0012\,(t - 15^0) - 0{,}0000062\,(t - 15^0)^2.$$

Für 15 bis 40° schliesst sich folgende Formel den Messungen gut an

$$E_t - E_{15} = -0{,}0012\,(t - 15^0) - 0{,}0000062\,(t - 15)^2 - 0{,}00000006\,(t - 15)^3.$$

Für den Hexahydratzweig, also oberhalb 39° gilt

$$E_t - E_{39} = -0{,}001\,(t - 39) - 0{,}000007\,(t - 39)^2.$$

Die Löslichkeitsbestimmungen der Hydrate geben den Umwandlungspunkt von Hepta- in Hexahydrat einen Grad höher an als die elektrometrischen Messungen. Vielleicht liegt der Grund hierfür in der vom Verf. gemachten Beobachtung, dass sich auch bei 35° eine kleine Aenderung der E. M. K.-Kurve findet, die anscheinend mit einer bei 35° erfolgenden beschleunigten Zersetzung des Quecksilbersulfats zusammenhängt. — Für die Löslichkeiten p_6 und p_7 der beiden Hydrate fand Verf.

$$p_7 = 29{,}5 + 0{,}270\,t + 0{,}00068\,t^2 \text{ von } 0 - 39^0$$
$$p_6 = 41{,}35 + 0{,}210\,t + 0{,}0007\,t^2.$$

Bei 39,95° ist $p_6 = p_7$.

H. S. Carhart und K. E. Guthe benutzten das für die Bestimmung des Aequivalentes des Silbers gebaute Elektrodynamometer[1] für eine absolute Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clark[2] und fanden 1,4333 Volt bei 15°.

W. Marek hat sich der Mühe unterzogen, die E. M. K. des Clark und des Weston nach den Formeln, die von der Reichsanstalt veröffentlicht sind, für alle Temperaturen zwischen 0 und 30° von $\frac{1}{10}$ zu $\frac{1}{10}$° zu berechnen, und hat es für nöthig gehalten, die so gewonnene Tabelle zu veröffentlichen.[3] E. Cohen[4] bemerkt dazu, dass die Zahlen des Westonelementes wegen der Veränderlichkeit der vom Sulfat addirten Anzahl Krystallwassermoleküle, sowie wegen der von ihm konstatirten Metastabilität des Weston unter 15° keine reelle Bedeutung haben.

Westonelement. — Aehnlich wie für das Clarkelement (S. 211) hat E. Cohen auch für das Westonelement die Reaktionsgleichung thermodynamisch geprüft (Zur Thermodynamik der Normalelemente II[5]). Da das Cadmiumamalgam mit dem Prozentgehalt an

1) Jahrb. 5. 180.

2) Physic. Rev. 9. 288—293.

3) (Wied.) Ann. d. Phys. (4) 1. 617—619.

4) Ib. (4) 2. 863—864.

5) Zeitschr. f. physik Chem. 34. 612—620; Versl. kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1899/1900. 719—727; 1900/1901. 36—38, 116—125.

Cadmium seine Potentialdifferenz gegen Cadmiumsalzlösungen merklich ändert (vergl. Jäger[1]), so musste hier die Wärmetönung bei der Entziehung des Cadmiums aus dem Amalgam berücksichtigt werden. Die Wärmetönung, die der Entziehung von 1 g Cadmium dem 14,3prozentigen Amalgam entspricht, wurde aus Messung der E. M. K. der Zelle

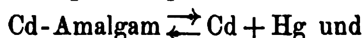
Cd | verd. Lösung von $CdSO_4$ | Cd-Amalgam mit 14,3% Cd

bei 0 und 25° aus der Helmholtz-Gibbs'schen Gleichung berechnet. Die E. M. K. ergab sich zu

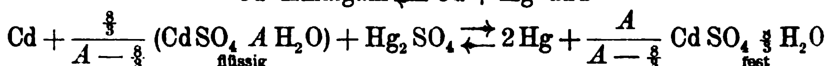
0,05577 Volt bei 0°,
0,04993 „ „ 25°,

woraus der Temperaturkoeffizient = — 0,000233 Volt.* Es berechnet sich hieraus die Wärmetönung der Amalgamverdünnung um 1 g Cd zu — 543 Kalorien.

Setzt man diesen und die anderen bekannten thermochemischen Daten für die Reaktionsgleichungen des Westonelementes



$$\text{Cd-Amalgam} \rightleftarrows \text{Cd} + \text{Hg} \quad \text{und}$$



$$\text{Cd} + \frac{\frac{8}{3}}{A - \frac{8}{3}} (\underset{\text{flüssig}}{\text{CdSO}_4\, A\, \text{H}_2\text{O}}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftarrows 2\,\text{Hg} + \frac{A}{A - \frac{8}{3}}\, \underset{\text{fest}}{\text{CdSO}_4\, \tfrac{8}{3}\, \text{H}_2\text{O}}$$

in Rechnung, so bekommt man 47286 Kalorien, während sich aus den elektrischen Messungen nach Gleichung (1) (S. 211) 47880 Kalorien ergeben.

Auf der Naturforscher-Versammlung zu Aachen hat E. Cohen einen Vortrag über die Metastabilität des Weston-Cadmiumelementes und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement gehalten[2] und den Inhalt in einer gleichlautenden Arbeit veröffentlicht.[3] Bei den Messungen der E. M. K. des Elementes

Cd | verdünnte $CdSO_4$-Lösung | Cd-Amalgam 14,3% Cd

zeigte sich ausser der Unregelmässigkeit bei 15°, wo das nur oberhalb dieser Temperatur stabile Hydrat $3CdSO_4 8H_2O$ in ein anderes übergeht, noch eine Unregelmässigkeit, indem verschiedene gleich hergestellte Elemente der Art bei 25° zwar die gleiche Potentialdifferenz

1) Jahrb. **5**. 138.

*) Für die E. M. K. des Elementes

Zink | verdünnte Lösung von $ZnSO_4$ | Zinkamalgam 1 : 9

findet sich bei 0 und 25° 0,000488 und 0,000570 Volt, der Temperaturkoeffizient = + 0,00000328 Volt, woraus sich die Wärmetönung zu — 9 Kalorien ergiebt, ein zu vernachlässigender Werth.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 160.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 620—631.

von etwa 0,05 Volt, bei 0° aber oft um 5 Millivolt verschiedene Werthe aufwiesen, d. h. zuweilen die Kurve ›Temperatur/E. M. K.‹ der von Jäger und Wachsmuth aufgestellten Formel gehorchte, zuweilen jedoch anders verlief. Diese eigenthümliche Verschiedenheit bei 0° kann nur darauf beruhen, dass das Cadmiumamalgam in zwei Formen existirt, einer stabilen und einer metastabilen. Genauere Messungen der E. M. K. der obigen Elemente mit den beiden Amalgamformen zeigten ungefähr das Bild des Diagramms Fig. 43. Bis zu 23° abwärts haben beide dieselbe elektromotorische Kraft, von dort ab verläuft die E. M. K. der einen Form gemäss der oberen, bei der andern gemäss der unteren Kurve; bei 0° ist der Unterschied 5 Millivolt, wird allmählich kleiner, um bei 23° völlig zu verschwinden. Kühlt man also ein Westonelement ab, so hängt es ganz von bisher unbekannten Zufälligkeiten ab, ob man auf die eine oder die andere Kurve geräth; auch weiss man nicht, in welchem Zustande die Reichsanstalt das Element geprüft hat. Dilatometrische Messungen ergaben eine Volumänderung beim Uebergang von einem in den andern Zustand. Verf. fasst die Ergebnisse mit den Worten zusammen: „Das Westonelement, sowohl die von der Reichsanstalt studirte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unter 23° metastabile Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können. Da diese Umwandlung von einer namhaften Aenderung der E. M. K. begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normale. Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jäger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen Westonelemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt.“

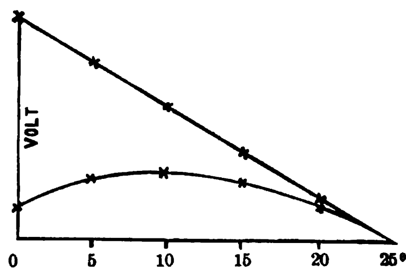


Fig. 43.

Dieser Folgerung Cohen's treten in einer Erwiderung: Ueber das Weston'sche Cadmium-Normalelement W. Jäger und St. Lindeck[1] entgegen und halten die Gründe, die Cohen anführt, nicht für genügend, um das Cadmiumelement für unbrauchbar zu erklären. Eingehende Messungen in der Reichsanstalt schon vor mehreren Jahren zeigten, dass in der Nähe von + 10° eine für

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 35. 98—99.

praktische Zwecke ins Gewicht fallende Differenz gegen die von der Reichsanstalt gegebene Formel

$$E_t = E_{20} - 0{,}38 \times 10^{-4}(t - 20) - 0{,}65 \times 10^{-6}(t - 20)^2 \text{ Volt}$$

nicht mehr vorhanden ist. Ferner empfiehlt es sich, bei Herstellung von Cadmium-Normalelementen etwas verdünnteres Amalgam als 14,3% zu verwenden, da bei Amalgamen von grösserer Konzentration schon bei Zimmertemperatur zeitliche Aenderungen auftreten. Die von der Reichsanstalt neuerdings hergestellten Elemente enthalten deshalb 13 prozentiges Amalgam, während die Weston-Compagnie jetzt 12,7 prozentiges benutzt. Die Messungen von Cohen beziehen sich aber nur auf 14,3 prozentiges Amalgam. Nach den Erfahrungen der Reichsanstalt sind vorschriftsmässig zusammengesetzte und benutzte Cadmiumelemente als Spannungsnormale vorzüglich brauchbar. Eine ausführlichere Arbeit über die Umwandlungserscheinungen wird angekündigt.

Die oben erwähnte Aenderung des Cadmium-Normalelementes bei 15° hat H. T. Barnes in einer Arbeit: Ueber das Westonelement als ein Uebergangselement und als Normale der E. M. K., mit einer Bestimmung des Verhältnisses seiner E. M. K. zu der des Clark[1] genauer untersucht und hat gefunden, dass sich die E. M. K. zwischen 15 und 40° sehr gut durch die Formel

$$E_t = E_{15} - 0{,}086\,(t - 15^0)$$

ausdrücken lässt. Unterhalb 15° verhalten sich die Elemente undefinirbar, da bald bei 2°, bald bei 8 bis 15° eine plötzliche Aenderung des Temperaturkoeffizienten eintritt, oft auch gar nicht. Das Verhältniss der beiden Elemente fand Verf. nach Anbringung einer Korrektion

$$\frac{\text{Clark } 15^0}{\text{Weston } 20^0} = 1{,}40658,$$

während Kahle 1,40663 angiebt. Man kann also das Cadmiumelement sehr genau rekonstruiren.

Ueber eine algebraische Berechnung der E. M. K. des Cadmiumelementes von Marek nach der Formel der Reichsanstalt s. S. 213.

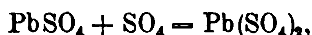
J. Klemenčič bestimmte den inneren Widerstand einiger von der European Weston Electrical Instrument Co. gelieferter Westonelemente,[2] die nach Art der Clarkelemente gebaut sind, aber Cadmium statt Zink und eine bei 4° gesättigte Cadmiumsulfatlösung ohne überschüssige Sulfatkrystalle enthalten. Die Elemente haben einen

1) Journ. of physic. Chem. 4. 339—348.
2) (Wied.) Ann. d. Phys. (4) 2. 848—853.

verhältnissmässig geringen inneren Widerstand (100 bis 200 Ω), der gut konstant bleibt. Auch ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur eine gut definirte.

Theorie des Bleiaccumulators.

Die Accumulatorentheorie von Elbs[1] fasst die Bildung des Bleisuperoxyds bei der Ladung des Accumulators als einen sekundären Prozess auf, nämlich durch Zerfall primär gebildeten Plumbisulfats in Berührung mit Wasser in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure.



$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2,$$



$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Diese Auffassung fordert eine Irreversibilität des Accumulators, die aber nach den Versuchen von Dolezalek,[2] wenn überhaupt vorhanden, zu klein ist, als dass ein jedenfalls mit ziemlich grossem Energieverlust verbundener Vorgang vorhanden sein könnte. Unter gewissen Bedingungen, bei zu hoher Ladestromdichte oder sehr konzentrirter Lösung ist aber ein solcher Vorgang nicht nur möglich, sondern sehr wahrscheinlich, wie Elbs und Fischer[3] am Schluss einer Arbeit bemerken, worin sie die elektrolytische Darstellung des Plumbisulfats, $Pb(SO_4)_2$, beschreiben (s. S. 266). Ist die Säuredichte in den Plattenporen über 1,65 gestiegen, so ist das entstehende Bleidisulfat beständig. Es bildet sich dann kein Bleisuperoxyd, sondern in der Säure lösliches Bleidisulfat, wodurch der Bleikern einfach als lösliche Anode wirkt. Zum Theil setzt sich das Bleidisulfat mit dem Blei zu Bleisulfat um



$$Pb(SO_4)_2 + Pb = 2PbSO_4,$$

überwiegend liefert es mit der hinzudiffundirenden verdünnten Säure, in der es unbeständig ist, PbO_2, aber nicht festhaftend und krystallinisch, sondern gelatinös-schwammig. Die Folge ist Unhaltbarkeit der Elektrode.

Für die thermodynamische Theorie dès Bleiaccumulators ist eine Arbeit von F. Dolezalek[4] über den Temperaturkoeffizienten des Bleiaccumulators von Wichtigkeit, da sie zeigt, dass auch die Abhängigkeit desselben von der Säuredichte sich thermodynamisch in Uebereinstimmung mit dem Experiment berechnen lässt. Verf.

1) Jahrb. **6**. 175.
2) Ib. **5**. 150, 259; **6**. 168.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 347.
4) Ib. **6**. 517—519.

erweiterte die Messungen von Streintz[1] auf verdünntere Lösungen; Streintz' Messungen erstreckten sich auf Säuredichten zwischen 1,144 und 1,173 und ergaben, dass der durch die Gleichung

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 357 \times 10^{-6} - 0,64\,(E - 1,998)^2$$

berechenbare, in diesem Bereich stets positive Temperaturkoeffizient bei der Dichte 1,160 (22 % H_2SO_4) ein Maximum mit einem Werth von $3,41 \times 10^{-4}$ Volt erreicht. Für schwache Säurekonzentrationen, wo die Verdünnungswärme vernachlässigt werden kann, ergiebt sich aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung und der Gleichung für die Abhängigkeit der E. M. K. von der Konzentration c

$$E = 1,92 + 0,15 \log^{10} c,$$

der Temperaturkoeffizient bei 18° C. ($T = 291$) in Millivolt

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 0,52 \log^{10} c + \text{konst.}$$

Die Gleichung lehrt, dass unterhalb der von Streintz untersuchten Säuredichten der Temperaturkoeffizient schnell abnehmen, Null und

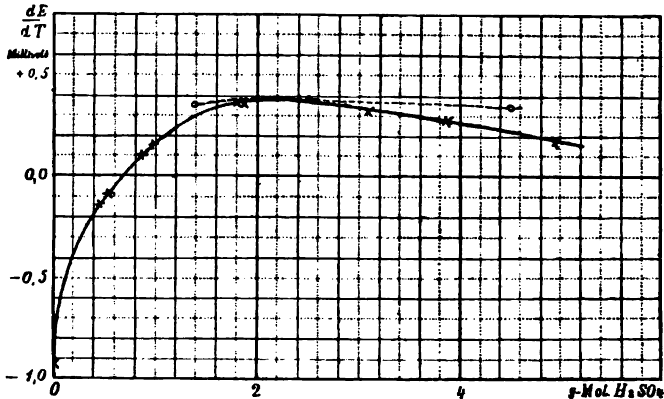


Fig. 44.

dann negativ werden muss. Fig. 44 giebt die Beobachtungen wieder. Der Gleichung entsprechend nimmt der Temperaturkoeffizient von $c = 2$ abwärts schnell ab, denn bei einer Säuredichte von etwa 0,7 Mol H_2SO_4 pro Liter ist der Accumulator unabhängig von der Temperatur, der Temperaturkoeffizient wird Null, um dann negativ zu werden. Auch das von Streintz beobachtete Maximum bei $c = 2$ findet sich also sowohl in der theoretischen (gestrichelten), wie in

1) Wied. Ann. **46**. 499 (1892).

der beobachteten (ausgezogenen) Kurve. — Die Abweichung zwischen der beobachteten und gefundenen Kurve oberhalb $c = 2$ erklärt sich vielleicht daraus, dass bei höherer Temperatur die starke Säure den Bleischwamm angreift, die dort gemessenen Spannungen also zu klein sind. — Der Temperaturkoeffizient lässt sich auch aus der sekundären Wärme, d. h. der Wärmeentwicklung des arbeitenden Accumulators berechnen. Einige Messungen von Streintz sind dazu verwerthet und zeigen eine ziemlich gute Uebereinstimmung. — Bei gegebener Konzentration ist die E. M. K. eine lineare Funktion der Temperatur. So sinkt die E.M.K. eines mit einer ca. 0,0005 normalen Säure beschickten Accumulators von 1,28 Volt bei 10° linear auf 0,7 Volt bei 77°. Da wegen des negativen Temperaturkoeffizienten eines solchen Accumulators derselbe sich bei der Entladung abkühlt und von aussen Wärme aufnimmt, kann man ihn zu einem wirksamen Thermoelement machen. Man schaltet zwei solcher Accumulatoren gegeneinander und hält einen Accumulator auf 10°, den andern auf 100°. Ist die kalte Batterie entladen, die warme geladen, so erwärmt man erstere und kühlt letztere ab, wodurch die Spannung des ersteren auf 0,7 Volt fällt, die des letzteren auf 1,3 Volt steigt, lädt nun ersteren durch letzteren u. s. f. und gewinnt so bei jeder Ladung pro Zelle 0,6 Volt auf Kosten der Wärme der Umgebung des warmen Accumulators. Ein so verdünnter Accumulator ist aber kein technisch brauchbarer Apparat. „Es ist jedoch wohl möglich, dass sich der hohe Temperaturkoeffizient auch mit einem geeigneten, praktisch verwendbaren Elektrolyten wird erzielen lassen. Das Bleisuperoxyd-Blei-Element wäre dann nicht nur ein vorzüglicher Accumulator, sondern gleichzeitig auch ein ausgezeichneter Stromgenerator, welcher die Dampfmaschine zur Elektricitätserzeugung entbehrlich machen würde."

In einer Arbeit: Ueber die Gaspolarisation am Bleiaccumulator[1] haben W. Nernst und F. Dolezalek die Beobachtung von Caspari,[2] dass der Wasserstoff sich an einer Bleikathode um etwa 0,64 Volt schwerer abscheidet als an einer Platinkathode, auf den Bleiaccumulator angewendet. Man sollte wegen der Le Blanc'schen Zersetzungsspannung des Wassers bei 1,67 Volt vermuthen, dass aus der Accumulatorsäure bei etwa 1,7 Volt Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt würde, man erhält aber erst bei 2 Volt einen dauernden Strom, der nicht die Gase, sondern Blei und Bleisuperoxyd bildet, während die Gasentwicklung erst bei 2,3 Volt auftritt, wenn die La-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 549—550.
2) Jahrb. 6. 186.

dung vollendet, d. h. alles Bleisulfat zerstört ist. Die von Caspari beobachtete Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung am Blei von 0,64 Volt ermöglicht also überhaupt erst eine Elektricitätsaufspeicherung mittels Bleielektroden. Folgender einfacher Versuch bestätigt diese Auffassung. Elektrolysirt man mit einer Stromdichte von 0,0004 Amp./qcm auf einer Platinanode, z. B. Platinschale liegendes Bleisulfat, so entwickelt sich Wasserstoff, während das Bleisulfat unverändert bleibt; besteht die Anode jedoch aus Blei, so tritt nur wenig Wasserstoff auf und das Bleisulfat wird zu Bleischwamm reduzirt; erst bei 0,001 Amp./qcm wird auch in der Platinschale der Wasserstoff unter so hohem Druck entwickelt, dass er Bleisulfat reduzirt.

Die starke Spannungssteigerung am Schluss der Ladung eines Accumulators lässt sich durch Verschwinden von Bleiionen erklären. So lange festes Bleisulfat vorhanden ist und sich schnell genug nachlöst, bleibt die Bleiionenkonzentration konstant, also auch die Spannung des Accumulators auf 2 Volt. Ist das Bleisulfat verbraucht, so wird die Bleiionenkonzentration in der Schwefelsäure immer geringer, die Spannung steigt, bis sie schliesslich den Werth für die Wasserstoffentwicklung an Blei, ca. 2,3, erlangt und Gasentwicklung beginnt. Sind Hg-Salze im Accumulator und die Bleiplatten amalgamirt, so tritt die Wasserstoffentwicklung noch später ein, man kann also den Accumulator mit noch höherer Spannung laden, seine Kapacität vergrössert sich.

Aehnliche Wirkung, wie Quecksilber, werden auch andere Metalle haben, wenn sie der Elektrodenmasse zugemischt werden. Strasser und Gahl[1] fanden, dass der Wasserstoff sich an den für die Akkumulatorenpraxis wichtigen antimonhaltigen Bleiplatten um 0,3 Volt leichter abscheidet als an reinem Blei. Am leichtesten entwickelt sich der Wasserstoff an antimonhaltigem Bleischwamm, dann kommt reiner Bleischwamm, schwerer als an beiden entwickelt er sich am Hartblei (antimonhaltigem blanken Blei), am schwersten an reinem blanken Blei. So lange also das Antimon im Gitter bleibt, hat es keine Wirkung, wohl aber ändert sich die Ladespannung des Akkumulators, wenn das Antimon während des Betriebes in die Masse hinein wandert.

Für die Akkumulatorentechnik ist die Kenntniss der wahren Oberfläche der Akkumulatorplatten oft von Wichtigkeit, doch fehlte es bisher an einer Methode sie zu messen. K. Norden[2] hat

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 11—12.
2) Ib. 6. 397—403.

nun eine Methode ausgearbeitet, die auf der Messung der Elektrolysenprodukte von solchen Elektrolyten beruht, bei denen die an einer Elektrode stattfindende Reaktion in bekannter Weise von der Stromdichte abhängig ist. So entweicht an der Anode einer mit etwas Schwefelsäure gut leitend gemachten Oxalsäurelösung Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und zwar um so mehr Sauerstoff, je grösser die Stromdichte, also je kleiner die wahre Oberfläche ist. Die mit glatten Platten verschiedener Grösse gewonnene quantitative Beziehung zwischen Zusammensetzung der Gase und Stromdichte konnte nur an glatten und gewellten Bleiplatten geprüft werden, und es ist nicht ganz sicher, ob sich die so erhaltenen Werthe auch auf Unebenheiten von sehr geringen Dimensionen übertragen lassen. Da die Zusammensetzung des Anodengases der Oxalsäure auch von der Elektrolysenzeit abhängig ist, so bestimmte Verf. dieselbe nach verschiedenen Zeiten und extrapolirte auf die Zeit Null. Verf. erhielt folgende Werthe für die „Zersetzungswerthe“, d. h. die Antheile an der gesammten Stromarbeit, die zur Zersetzung der Oxalsäure dienten.

Stromdichte $\left(\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}\right)$ =	0,1143	0,0843	0,0516	0,0384	0,025
Zersetzungswerth in % =	28,5	38,5	55,5	73	82
$\frac{1}{\text{Zersetzungswerth}}$ =	3,15	2,6	1,8	1,37	1,22

Man sieht, dass die reciproken Werthe der Zersetzungswerthe der Stromdichte, die Zersetzungswerthe also der Oberfläche annähernd proportional sind.

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Zersetzungsspannungen.

Polarisation. — Die Polarisation und der innere Widerstand eines Kupfervoltameters wurde von B. E. Moore[1] eingehend studirt. Die Polarisation wurde mit Hülfe eines schwingenden Pendels zwischen 0,00006 und 0,045 Sekunden nach Entfernung des polarisirenden Stromes gemessen. Die gewonnenen Resultate sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit je zweier

1) Physic. Review. **10.** 34—51.

der Grössen: Zeit nach Stromschluss, Polarisation, Widerstand, Stromstärke von einander zeigen. Der Widerstand r wurde aus der Formel $r = (E - \varepsilon) \cdot i$ berechnet, worin i Stromstärke, E elektromotorische Kraft und ε Polarisation bedeuten. Die Resultate der Arbeit sind noch nicht als abschliessend zu betrachten, bestehen deshalb aus Einzelheiten, die in Kürze nicht gut wiederzugeben sind.

In einer Arbeit über Polarisation mittels Wechselstroms[1] bestätigt F. Oliveri die von Malagoli aufgestellte, im übrigen selbstverständliche Regel, dass durch Wechselstrom nur dann Elektrolyse (z. B. in einem Knallgasvoltameter Gasentwicklung) stattfinden kann und stattfinden muss, wenn das Stromintegral einer halben Periode des Wechselstroms um mehr als das Doppelte grösser ist als die Strommenge, die nöthig ist, um die Elektroden vollständig zu polarisiren. Denn von der von einer Halbperiode gelieferten gesammten Elektricitätsmenge muss zunächst ein Theil zur Aufhebung der von der vorhergehenden Halbperiode herrührenden Polarisation entgegengesetzten Vorzeichens verwandt werden, ein gleicher Theil zur Bildung der der Halbperiode entsprechenden Polarisation, also im Ganzen das Doppelte der zur Polarisation nöthigen Elektricitätsmenge, und erst die dann noch von der Halbperiode übrig bleibende Elektricitätsmenge kann Elektrolyse hervorrufen. — An verschiedenen Zellen, mit Schwefelsäure, Kupfersulfat, Kali- und Natronlauge wurde mit Hülfe eines Alternators, der die Zelle an beliebigen Stellen der Periode mit einem Elektrometer verband, der Verlauf der Polarisation gemessen und gefunden, dass für genügend grosse Frequenzen dieselbe sinusartig verläuft. Die Frequenzen müssen so gross, d. h. die Strommengen einer Halbperiode so klein sein, dass noch keine Elektrolyse eintritt. In diesem Falle, wo also die Zelle wie ein Kondensator wirkt, muss die Phasenverschiebung zwischen Strom und Polarisations-E. M. K. 90° betragen, was auch nachgewiesen wurde. Für den Fall, dass die Frequenz kleiner ist, wo also Elektrolyse eintritt, hängt die Phasendifferenz von der Natur des Elektrolyten ab und lässt sich aus dem Stromintegral und der zur Polarisation nöthigen Elektricitätsmenge berechnen.

In einer Arbeit Ueber die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen bespricht A. Gockel[2] die bisherigen Untersuchungen über dieses Thema und macht darauf aufmerksam, dass dieselben sich zum Theil

---

1) Il. nuovo Chim. (4) **12**. 141—155.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 529—558.

widersprechen. Ebenso stehen sich in theoretischer Hinsicht zwei Anschauungen entgegen. Wiedeburg nimmt an, dass nur ein Theil der durch die Elektrolyse an die Elektrode geführten Ionen zur Ausbildung der Polarisation gebraucht, der andere Theil neutralisirt wird. Den nicht neutralisirten Bruchtheil setzt Wiedeburg proportional der Differenz zwischen dem augenblicklichen Werth der Ansammlung der Ionen und dem erreichbaren Grenzwerth; ferner sei die freiwillige Depolarisation, wie Okklusion, Konvektion proportional der Polarisation zu setzen, so dass man zu der Formel (Overbeck[1])

$$p = \frac{Pi}{i + K} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

kommt, in der p die Polarisation, i die Stromstärke, P das Polarisationsmaximum und K eine Konstante bedeuten. Dieser Gleichung gegenüber steht eine auf der Planck'schen Gleichung basirende und von Jahn experimentell bestätigte[2] Formel, die kein Polarisationsmaximum voraussetzt,

$$p = \varphi + \gamma \log i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

worin φ eine von der Stromstärke i unabhängige Spannungsgrösse, γ ein Proportionalitätsfaktor ist. Da manche Störungen, die bei wässrigen Lösungen auftreten, wie Konzentrationsänderungen, sekundäre Vorgänge an den Elektroden etc. bei geschmolzenen Salzen nicht zu befürchten sind, so wählte Gockel diese zur Prüfung obiger Formeln.

Als Beispiel der Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe mögen einige an Bleijodid bei 405—406° gewonnene Zahlen wiedergegeben werden.

i (Milliampère)		15	60	69	101	111	132	150	270
p beob.		0,445	0,544	0.554	0,583	0,590	0,606	0,616	0,659
p ber.	Formel 1	0,392	0,571	0,585	0,612	0,617	0,626	0,632	0,652
	Formel 2	0,435	0,544	0,554	0,585	0,592	0,606	0,616	0,662

Für Formel 1 wurde $P = 0{,}679$, $K = 11$ gefunden, für Formel 2 die Zahlen $\varphi = 222$ und $\gamma = 194$, beides nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Man sieht, dass Formel 2 mit der Beobachtung vorzüglich übereinstimmt. Formel 2 giebt ein Maximum, dem sich der Werth für p asymptotisch nähert bei Stromstärken von mehr als 10000 M. A., wo also von Reversibilität nicht mehr die Rede sein kann. Für die Messungen wurden Kohlenstifte benutzt, deren Oberfläche und somit auch die Stromdichte nicht bestimmt

1) Jahrb. 4. 78.
2) Ib. 5. 169 und 6. 183.

wurde, so dass die Beziehung zwischen Stromstärke und Polarisation nur eine relative ist. Eine andere Versuchsreihe bei 405° ergab

i	5	16	24	33	36	58	60	86
p beob......	0,327	0,446	0,479	0,51	0,523	0,561	0,569	0,619
p ber. Formel 2	0,326	0,441	0,480	0,513	0,522	0,569	0,571	0,608

Unterhalb des Schmelzpunktes, bei 380° kann man die Polarisationswerthe wieder nach Formel 1 berechnen, beim Schmelzpunkt 385° nach Formel 2. Die Jahn'sche Formel setzt voraus, dass die Konzentration der Produkte in den Elektroden, in diesem Falle des Jods in der Kohle, für die Polarisation maassgebend ist, eine Annahme, die zwar wahrscheinlich nicht genau erfüllt ist, ebensowenig wie die Annahmen, die zur Wiedeburg'schen Formel führten. Dass aber wirklich ein grosser Theil des Potentialsprunges an der Anode auf Rechnung des im Kohlenstabe absorbirten Joddampfes zu setzen ist, ergiebt sich daraus, dass die E. M. K. der Zelle Blei | Bleijodid | Kohle dadurch von 0,595 auf 0,74 Volt stieg, dass die Kohle vorher in Joddampf gesättigt wurde. Die E. M. K. sinkt aber schnell, weil das Jod aus der Kohle wieder fortdiffundirt.

In ähnlicher Weise wurden Alkalinitrate, die keine brauchbaren Werthe ergaben, ferner $PbBr_2$, $PbCl_2$, $BiBr_3$, HgJ_2, untersucht und ergaben im Allgemeinen mit der Formel 2 bessere Uebereinstimmung als mit 1, wenn auch vielfach Abweichungen konstatirt wurden, die nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Bei hohen Stromdichten scheint z. B. bei $BiBr_3$ sich ein Maximum einzustellen, und hier giebt wieder die Wiedeburg'sche Formel bessere Resultate. Jedenfalls ist die Polarisation auch in geschmolzenen Salzen ein komplizirtes Phänomen, es treten Nebenerscheinungen auf, deren quantitative Erforschung weiterer Bearbeitung bedarf.

Zersetzungsspannungen. Schickt man durch irgend ein sich im Gleichgewicht befindliches System, z. B. Schwefelsäure mit Platinelektroden, einen elektrischen Strom, so wird das Gleichgewicht gestört, auf den Elektroden sammeln sich die Gase Sauerstoff und Wasserstoff an, d. h. es bildet sich eine Knallgaskette, deren eigene E. M. K. der elektrolysirenden E. M. K. entgegenwirkt, so dass, abgesehen von Nebenerscheinungen (Konvektionsströmen, Diffusion der Gase in die und von den Elektroden etc.), kein Strom mehr hindurch kann. Ist die elektrolysirende E. M. K. kleiner als die E. M. K. einer Knallgaskette unter normalen Bedingungen (Atmosphärendruck, Sättigung der Elektroden mit den Gasen), so geht so lange Strom hindurch und findet Abscheidung auf den Elektroden statt, bis die

Elektroden so weit verändert sind (aus den Platinelektroden werden Gaselektroden), dass die Polarisations-E. M. K. gleich der elektrolysirenden ist. Uebersteigt die elektrolysirende E. M. K. aber jenen Werth, so vermag die Polarisations-E. M. K. ihr nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, es geht Strom hindurch, indem Gasentwicklung auftritt. Es muss also nothwendig die Kurve ›Strom | Spannung‹ an der Stelle, wo die normale E. M. K. der durch den Strom erzeugten Kette erreicht ist (in obigem Falle 1,08 Volt), eine Unstetigkeit auftreten (Le Blanc). Letztere Kette lässt sich nun, wie jede andere, in zwei Einzelpotentiale zerlegt denken[1], die einzeln gemessen werden können (Nernst, Glaser, Bose, Wohlwill[2] u. A.). Diese einfache Ueberlegung ist zu selbstverständlich, um einen Zweifel an der Existenz von „Zersetzungsspannungen“ aufkommen zu lassen. Trotzdem entwickelt A. Gockel in einer Arbeit Zur Frage nach dem Zersetzungspunkt wässeriger Lösungen[3] eine entgegengesetzte Anschauung, dass die Polarisation sich stetig mit der elektrolysirenden E. M. K. ändere, dass also die Kurve ›Strom | Spannung‹ keine Knicke aufweise, sondern die Stromstärke mit wachsender E. M. K. zwar beschleunigt aber kontinuirlich wachse. Verf. hat die Kurven an Schwefelsäure-, Kalilauge- und Zinkbromidlösungen aufgenommen, und findet keine Knickpunkte, im krassen Gegensatz zu den bisher vorliegenden Erfahrungen vieler anderer Autoren, die sich gegenseitig bestätigen. Bei der Leichtigkeit, mit der die Resultate von Le Blanc, Glaser, Bose u. A. sich bestätigen lassen, ist dieser Befund unverständlich. Verf. schliesst „Man darf eben den ‚Zersetzungspunkt‘ nicht als eine für die betreffende Ionengattung wohl definirte Konstante betrachten. Was verschiedene Forscher als solchen bestimmt haben, scheint nur die von verschiedenen Umständen abhängige elektromotorische Kraft zu sein, bei der die Produkte der Elektrolyse sich entweder sichtbar ausscheiden oder mit dem Lösungsmittel oder den darin gelösten neutralen Gasen oder auch der Elektrode andere chemische Verbindungen eingehen.“ Sehr richtig, aber dieser Satz widerspricht vollständig dem experimentellen Befund des Verf. und seinen eignen vorher entwickelten Ansichten. Der Verf. hat sich durch das Wort „Zersetzungsspannung“ täuschen lassen, das einer früheren Periode unserer Wissenschaft entstammt. Ein dissociirtes Salz bedarf zu seiner Zersetzung überhaupt keiner Spannung, denn es ist in Lösung schon in seine Ionen zersetzt, wie sich denn

1) S. 181.

2) Jahrb. 4. 81, 5. 156. 161 etc.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. 32. 606—624.

auch z. B. Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden mit einer beliebig geringen Spannung elektrolysiren lässt. Das System bleibt nach wie vor das gleiche, Kupfer gegen Kupfer in Kupfersulfat, wenn man von der Polarisation absieht, die durch Konzentrationsverschiebungen hervorgerufen wird. Erst wenn das System durch die Elektrolyse verändert wird, entweder an den Elektroden oder in der Lösung, kann man von einer Zersetzungsspannung sprechen, die so gross ist, wie die E. M. K. der durch die Elektrolyse entstehenden neuen Kette. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure zwischen Platinelektroden entsteht die Knallgaskette, deren E. M. K. gleich der Summe der „Zersetzungsspannungen" oder „Abscheidungsspannungen" oder „Haftintensitäten" von Wasserstoff und Sauerstoff in Gasform ist, bei der Elektrolyse von Kupferchlorid zwischen Kohleelektroden entsteht die Kette Kupfer | Kupferchlorid | Kohle mit Chlor beladen, deren E. M. K. gleich der Summe der Zersetzungsspannungen von Kupfer und Chlor ist.

Eine Methode zur Bestimmung von Reaktionsspannungen mit dem Kapillarelektrometer von E. Müller[1] deckt sich im Wesentlichen mit einer schon früher[2] von Le Blanc benutzten Methode. Sie beruht auf der direkten Messung der Differenz zwischen Elektrolysirspannung und Polarisationsspannung durch Vergleich mit Normalelementen mit Hülfe eines Kapillarelektrometers. Einige Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

Da die Zersetzungsspannung gleich der E. M. K. der durch die Elektrolyse entstehenden Ketten ist, sei hier auf die Zusammenstellung von Einzelpotentialen von Wilsmore (S. 184) hingewiesen.

In einer Arbeit Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors[3] wirft E. Müller die Frage auf, ob die Zersetzungsspannung des Chlors bei 1,3 Volt der Entladung der Chlorionen nach der Formel $\bar{Cl} + \bar{Cl} + 2(+) = Cl_2$ entspricht, und nicht vielmehr einer durch Depolarisation, z. B. durch Bildung von unterchloriger Säure, hervorgerufenen niedrigeren Reaktionsspannung des Chlors. Verf. stützt seine Ansicht durch die Thatsache, dass auch die Kette Pt | H_2 — HCl — HClO | Pt die E. M. K. von 1,3 Volt habe, und nimmt an, dass auch die gewöhnlich gemessene Knallgaskette Pt_{H_2} | HCl | Pt_{Cl_2} durch die Reaktion $H_2O + Cl_2 = HClO + HCl$ in jene übergeht. Aus den Ueberlegungen des Verf. wird aber nicht

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**. 543—547.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**. 333 (1893).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**. 573—578, 581—583.

klar, als was er das Platin in der Kette Pt | H_2 — HCl — HClO | Pt ansieht, ob als Platin liefernde Elektrode, als Sauerstoffelektrode oder als Chlorelektrode; letzteres ist am wahrscheinlichsten, da wegen Umkehrbarkeit der Reaktion $H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HClO + HCl$ jedenfalls auch Chlor sich in der unterchlorigen Säure befinden wird. Damit würden aber Verf.'s Versuche die Arbeiten von Dolezalek[1] und Akunoff bestätigen, dass die Kette H_2 | HCl | Cl_2 der Entwicklung freien Chlors bei der Elektrolyse der Salzsäure entspricht (s. S. 173. Später zeigte Müller, dass den Rechnungen Akunoff's einige Rechenfehler anhaften).

Durch Messungen der Zersetzungsspannungen des flüssigen Ammoniaks, bei denen C. Frenzel[2] drei anodische Zersetzungspunkte auffand, wird es wahrscheinlich gemacht, dass das Ammoniak als eine dreibasische Säure aufzufassen ist, aus der sich an der Kathode primär Wasserstoff abscheidet, an der Anode bei den Spannungen 0,48, 0,66 und 0,78 Volt die Ionen $\overset{-}{N}H_2$, $\overset{--}{NH}$ und $\overset{---}{N}$ entladen werden. Zusatz von Wasser flacht die Kurven sehr ab, so dass hier eine Verringerung der Ionen des NH_3 durch theilweise Bildung von NH_4OH anzunehmen ist. Vgl. S. 134.

O Dony Hénault hat in zwei Arbeiten Ueber die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege[3] das Entladungspotential des Sauerstoffes und des Jods bei Gegenwart von Alkohol bestimmt und die Befunde auf die Bildung organischer Stoffe und des Jodoforms angewendet. So wird das Entladungspotential des Chlors durch Anwesenheit von Phenol von 1,3 bis 0,9 herabgedrückt, weshalb man zur Chlorirung des Phenols am besten Spannungen zwischen 0,9 und 1,3 wählt, da erst oberhalb 0,9 die Chlorirung beginnt, oberhalb 1,3 aber durch Chlorentwicklung Verluste entstehen. Das Entladungspotential des Sauerstoffs wird durch Alkohol stark, durch Aldehyd nicht herabgedrückt, so dass unterhalb 1,66 Volt (in 0,9 norm. H_2SO_4) in quantitativer Stromausbeute aus Alkohol Aldehyd entsteht. — Die Bildung von Jodoform bei der Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten Lösung von Jodkalium und Kaliumkarbonat ist ein sekundärer Vorzug, unter Zwischenbildung von unterjodiger Säure, und beruht nicht auf der Einwirkung des abgeschiedenen Jods direkt auf Alkohol, da die Zersetzungsspannung der Lösung tiefer liegt als die Abscheidungsspannung des Jods. Nach Ansicht des Verf. wirkt das Kaliumkarbonat als Depolarisator auf das Jod, nicht der

---

1) Jahrb. 5. 112.
2) Zeitschrift f. Elektrochemie 6. 493—500.
3) Ib. 6. 533—543, 7. 57—65.

Alkohol. Dass die Bildungsspannung der unterjodigen Säure tiefer liegt als das Entladungspotential der OH-Ionen, ermöglicht überhaupt nur die Jodoformbildung, im Gegensatz zu der Bildung von Bromoform oder Chloroform. In diesen beiden Fällen liegt das Entladungspotential des OH tiefer als das Bildungspotential der unterchlorigen resp. unterbromigen Säure, es findet also zunächst nur Oxydation des Alkohols statt, Bromoform und Chloroform lassen sich also elektrolytisch auf analogem Wege wie Jodoform nicht darstellen, wie gewisse Patente behaupten. Im Uebrigen siehe über die Arbeiten Dony Hénault's im organischen Theil des Jahrbuches.

Die Arbeit Ueber Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte von C. C. Garrard[1] ist eine ausführliche Mittheilung der schon im vorigen Jahre veröffentlichten[2] Messungen. Zum Schluss bespricht Verf. kurz die Arbeiten von Lorenz und seinen Schülern[3], in denen störenden Nebenreaktionen durch die Wahl sehr grosser Stromstärken Vorschub geleistet sei, deren Resultate also nicht ganz einwandfrei seien.

R. Lorenz fasst die Erfahrungen, die durch seine Schüler an geschmolzenen Salzen betreffs ihrer Zersetzungsspannung gemacht sind,[3] in einer Arbeit Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze[4] zusammen. Um die Ideen über die Zersetzungsspannungskurve geschmolzener Salze zur Anschauung zu bringen, die er sich gemacht hat, konstruirt Verf. einige Figuren, die aber nur planimetrische, keine reale Bedeutung haben, so dass wir die Wiedergabe der Entwicklungen unterlassen können. Verf. bespricht die Störungen, die der Genauigkeit der Zersetzungsspannungsmessungen entgegenwirken, besonders die Depolarisation durch das im Elektrolyten lösliche Metall und die Wirkung derselben auf die Form der Kurven. Soweit Ref. den Verf. verstanden hat, sucht Verf. zu zeigen, dass ein Theil der von Garrard[2] gefundenen Zersetzungspunkte keine wirklichen, sondern nur scheinbare sind. Versuche von Sacher, die demnächst veröffentlicht werden sollen, deuten nach Angabe des Verf. darauf hin, dass „die geschmolzenen Elektrolyte bei jeder beliebigen Spannung elektrolysirt werden können". Da aber, wie gesagt, Einzelheiten über die Versuche nicht mitgetheilt sind, muss Referent sich mit der Bemerkung begnügen, dass aus diesem Satz Folgerungen gezogen werden müssten, die mit sehr vielen

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 273—312.
2) Jahrb. **6**. 184.
3) Ib. **6**. 145, 220.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 436—458.

bisherigen Beobachtungen im stärksten Widerspruch sich befinden. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Elektrolyten, deren Verhalten Verf. zu diesem Schluss geführt haben, um erhebliche Restströme, wie sie in wässrigen Eisenlösungen und auch, was Ref. zu beobachten Gelegenheit hatte, bei der Elektrolyse von geschmolzenen Erdalkalihalogenen auftreten.

Elektrolyse; allgemeines.

Es ist schon oft genug betont und bewiesen worden, dass man durch Induktion in einem Elektrolyten wohl eine gerichtete Bewegung der Ionen, d. h. einen Strom erzeugen kann, dass es aber ohne Elektroden, an denen Entladungen stattfinden können, unmöglich ist, irgend welche chemischen Veränderungen im Elektrolyten hervorzubringen, da die Ionen auf ihrer Bahn immer wieder andere entgegengesetzter Art vorfinden werden, mit denen sie sich zu Molekülen vereinigen können. Trotzdem konstruirt R. von Heuser[1] (Elektrolyse ohne Elektroden) eine Anzahl von Apparaten, mit denen er elektrolytische Produkte in nur von Elektrolyten gebildeten Stromkreisen erhalten will. Versuche sind nicht beschrieben, so dass man annehmen kann, dass solche auch nicht gemacht sind, da Verf. sonst wohl lieber seine Apparatkonstruktionen für sich behalten hätte. — A. Heil[2] hat sich der Mühe einer Erwiderung (Elektrolyse ohne Elektroden) unterzogen, in der er die Unmöglichkeit chemischer Vorgänge ohne Einschaltung von Elektroden nachweist.

Aehnliche Versuche haben auch Camichel und Swyngedauw in einer Arbeit: Ueber die Ströme, welche nur in Elektrolyten verlaufen,[3] gemacht, kommen aber zu dem richtigen Resultat, dass Strom durch den Elektrolyten fliessen kann, ohne dass sichtbare Zersetzung stattfindet.

B. Moritz untersuchte in einer Arbeit: Ueber Elektrolyse durch semipermeable Membranen[4] die halbdurchlässigen Ferrocyanmetallmembranen in Bezug auf die Polarisation und Metallabscheidung an denselben. Elektrolysirt man die Kette

$$\text{Kathode} \mid CuSO_4 \mid \text{Membran I} \mid K_4Fe(CN)_6 \mid \text{Membran II} \mid CuSO_4 \mid \text{Anode},$$

so wandern die membranbildenden Ionen an der Membran I auseinander, während sie sich an der Membran II gegeneinander be-

1) Elektrochem. Zeitschr. **7**. 51—56.
2) Ib. **7**. 100—102.
3) Comptes rendus **131**. 375—377.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 513—528.

wegen. Die Membran I wird also durch die Elektrolyse aufgezehrt, an ihr tritt nur unerhebliche Polarisation auf, während die Membran II sich verstärkt und an ihr höhere Polarisationskräfte und die von Ostwald konstatirte Metallabscheidung auftreten. Letztere Membran wurde untersucht. Zunächst zeigte sich, dass die Polarisation mit der Zeit des Stromdurchganges je nach der Stromdichte mehr oder weniger schnell wächst. Bei der Stromdichte von etwa 0,1 Milliampère/qcm stieg die Polarisation proportional der Zeit, bei 0,14 und 0,175 Milliampère/qcm stieg sie zuerst schneller, später langsamer, und zwar ist die Steigung in den ersten Minuten um so schneller, je grösser die Stromdichte ist. Bei allen Stromdichten unter 0,2 Milliampère/qcm aber gelangt sie bis zu demselben Maximum, bis 0,22 Volt. Die erhaltenen Kurven schliessen sich sehr gut der von Wiedeburg für gewisse einfache Fälle der Polarisation an metallischen Grenzflächen aufgestellten Formel

$$p = \frac{A \cdot P(1 - e^{-xt})}{A - Pe^{-xt}}$$

an, worin p die Polarisation in Volt, A die polarisirende E. M. K. (60 Volt), P das Maximum der Polarisation (0,22 Volt), e die Basis der nat. Logarithmen, t die Zeit in Sekunden vom Beginn des Stromes und $x = \frac{A - P}{Ws}\beta$ ist; W ist der Gesammtwiderstand und s die Oberfläche der Membran, β eine von der Temperatur und Natur des Elektrolyten und der Elektrode abhängige Konstante der Dimension $\frac{\text{Fläche}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$. Bei Stromdichten $x > 0,2$ M.-A./qcm erreicht die Polarisation schnell das Maximum von 0,22 Volt, und überschreitet es langsam, so dass bei 0,22 Volt ein Wendepunkt der Kurve liegt. — Bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit der Polarisation von der primären Stromdichte und von der Konzentration der membranbildenden Lösungen ergab sich Folgendes. In einem Versuche erreichte die Polarisation an der Ferrocyankupfermembran ein Maximum von 1,006 Volt bei der Stromdichte 7,95 Milliampère/qcm. Vielleicht war das Kupfer durch die Membran hindurchgewachsen. Für die Ferrocyanzinkmembran ist das Auftreten eines Maximums nicht ausgeschlossen, jedoch sind die Versuche nicht weit genug ausgedehnt worden. Das Verhältniss des Inkrementes der Polarisation, Δv, zu dem der Stromdichte $\Delta \delta$, also $\frac{\Delta v}{\Delta \delta}$, nimmt in allen Versuchen mit steigendem Werth von $\Delta \delta$ ab. In der Nähe des Werthes 0,22 Volt findet sich in allen Versuchen mit Ferrocyankupfermembranen ein Wendepunkt der Po-

larisationskurve, $\frac{\Delta^2 v}{\Delta \delta^2}$ ist vor 0,22 Volt negativ, nachher positiv. Die Kurven für Ferrocyanzinkmembrane lassen einen Wendepunkt bei 0,24 Volt erkennen. Für die Ferrocyankupfermembrane scheint bei 0,62 Volt ein zweiter Wendepunkt zu liegen. Die Konzentration der Membranogenlösungen scheint keinen Einfluss zu haben.

Der Schluss der Arbeit behandelt die Aenderungen an den Membranen während der Elektrolyse. Die Ferrocyankupfermembran ist zunächst farblos. Diesen Zustand kann man als übersättigte Lösung des Ferrocyankupfers auffassen, in der es leicht zum Ausscheiden des rothbraunen festen Salzes kommen kann. Bei Stromdichten, bei denen die Polarisation in längerer Zeit den Werth 0,22 Volt nicht überschreitet, ändert sich die Membran nur durch Ausscheidung des rothbraunen Ferrocyankupfers. Ueberschreitet die Stromdichte den Werth 0,2 MA/qcm, so erscheinen auch Ferrocyanionen, bei noch höheren Stromdichten scheidet sich Metall aus, welches vielleicht bei dem Wendepunkt bei 0,62 Volt auftritt. Wahrscheinlich findet hier Stenolyse statt.[1] An Ferrocyanzinkmembranen war mit Sicherheit Zinkmetall nicht nachzuweisen, Ferrocyanquecksilbermembranen, in einem System aus Zinkelektroden in Zinknitrat, in Verbindung mit Quecksilberoxydulnitrat und Ferrocyankaliumlösungen ergeben bei mittleren Stromdichten Metallabscheidungen. So lange die Membranen farblos sind, leiten sie elektrolytisch. Nachdem feste Theile ausgefallen sind, tritt metallische Leitfähigkeit dieser Niederschläge oder, falls dieselben Isolatoren sind, Stenolyse ein.

Im Anschluss an seine S. 220 referirte Arbeit hat K. Norden[2] in einem Vortrag: Ueber die Bestimmung der Stromvertheilung auf Elektrodenflächen die Stromvertheilung in Abhängigkeit von der Stellung der Elektroden zu einander durch Einschalten einer Zwischenelektrode zu messen gesucht. Die Zwischenelektrode wurde so eingestellt, dass Polarisationsströme zwischen Vor- und Rückseite der Zwischenelektroden nicht möglich waren, und als Elektrolyt eine Lösung von Zinksulfat und Kupfersulfat in gewissem Konzentrationsverhältniss benutzt. Auf den Stellen grösserer Stromdichte schied sich eine zinkreichere, also hellere Legirung, an Stellen kleinerer Stromdichte dagegen ein röteres Messing ab, so dass man an der Farbe des Niederschlages die Dichte des Stromes in den einzelnen Theilen des Querschnittes erkennen konnte. Wegen der Einzelheiten muss auf die leicht zugängliche Originalarbeit verwiesen werden.

1) Jahrb. 5. 179.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 7. 309 – 314.

Nebenreaktionen bei der Elektrolyse nennt A. Brochet[1] solche Reaktionen, die Abweichungen vom Faraday'schen Gesetz verursachen, und führt als Beispiel die Thatsache an, dass bei der Elektrolyse des Hypochlorits mehr Hypochlorit zersetzt und zu Chlorat und Chlorid verwandelt wird, als der hindurchgeschickten Strommenge entspricht. Hypochlorit zersetzt sich nämlich auch ohne Strom leicht zu Chlorat und Chlorid, wenn die Lösung sauer oder chlorhaltig ist, besonders bei starker H-Ionenkonzentration. Das ist nun während der Elektrolyse an der Anode immer der Fall. Verf. scheint zu glauben, damit einen ganz neuen Begriff eingeführt zu haben, doch sieht Ref. nicht ein, worin der Unterschied zwischen diesem und vielen anderen ähnlichen Fällen beruhen soll, in denen die Elektrolyse Anlass zu chemischen sekundären Reaktionen giebt, die dem Faraday'schen Gesetz nicht folgen, wie Konvektionsströme, Diffusion der Elektrolysenprodukte zur andern Elektrode und Depolarisation durch dieselben etc. etc.

Elektrolyse; Vorgänge an den Elektroden.

Kathode. — Ueber die äquivalente Abscheidung von Silber und Kupfer s. Voltameter S. 24 ff. Ueber die Gewinnung quantitativer wägbarer Niederschläge vgl. das Kapitel Elektroanalyse.

D. Tommasi[2] hat im Jahre 1892 eine Methode beschrieben, wohl ausgebildete Metallkrystalle elektrolytisch zu züchten; er benutzte das betr. Metall als Anode in destillirtem Wasser. R. Tommasina[3] hat jetzt die Versuche wiederholt, indem er das Metall in Form einer Spitze als Anode einem Blech als Kathode gegenüber in destillirtem Wasser mit 1 Milliampère elektrolysirte, und so sehr schön ausgebildete Krystalle von Zink, Silber, Cadmium, dagegen begreiflicherweise nicht von Aluminium erhielt. In Vaseline bildet sich eine Kette von wohl ausgebildeten Kupferkryställchen, die dann als vom Strom durchflossener Draht wirkt und von einem andern vom Strom durchflossenen Leiter im Sinne der Ampère'schen Regel abgelenkt wird.

Wismuth scheidet sich aus den meisten Wismuthsalzlösungen nicht als Metall aus, sondern die Salze zerfallen meist vorher hydrolytisch unter Bildung von Wismuthoxyd, das sich an der Kathode absetzt. D. Balachowsky gelang die elektrolytische Fällung von metallischem Wismuth[4] auf rauhen Elektroden aus einer schwach-

1) Comptes rendus **131**. 616—618.
2) Ib. **130**. 565.
3) Ib. **130**. 325—327.
4) Ib. **131**. 179—182.

sauren Lösung des Nitrates oder Sulfates mit einer Maximalstromdichte von 0,06 Amp./qcm. Gegenwart der Halogene wirkt schädlich.

Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei und die Bleischwammbildung wird von L. Glaser[1] einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Eigentlich sollte sich Blei ebensowenig wie Zink aus Lösungen, die in Bezug auf Blei- resp. Zink- und Wasserstoffionen normal sind, abscheiden lassen, da die Zersetzungsspannung des Zinks 0,770, die des Bleis 0,148 Volt höher liegt als die des Wasserstoffs. Dass man beide dennoch aus sauren Lösungen abscheiden kann, liegt daran, dass sich Wasserstoff an Zink um 0,7, an Blei um 0,64 Volt schwerer abscheiden lässt,[2] als seiner Zersetzungsspannung entspricht. Bei Benutzung von Bleianoden lässt sich das Blei aus sauren Lösungen von Bleinitrat und Bleiacetat in festen biegsamen Platten gewinnen. Die Schwammbildung ist analog den Verhältnissen bei der Zinkelektrolyse in dem Abscheiden schwer löslicher basischer Salze an der Kathode zu suchen. Künstlicher Zusatz solcher Bleiverbindungen erhöht die Schwammbildung. Dagegen wird die Schwammbildung durch Zusatz von Stoffen, die die basischen Salze zu lösen vermögen, wie Ammoniumpersulfat in geringer Menge, unterchlorige Säure etc. vermindert, wie auch durch solche, die $Pb(OH)_2$ zu reduziren vermögen, wie Pyrogallol, Hydrochinon etc. Lösungen schwerlöslicher Bleisalze, wie Bleichlorid, Bleisulfat bedürfen zur Zersetzung hoher Spannungen, da sich die Anoden sehr bald mit festem Salz bedecken, die die Auflösung erschweren. Bei geringen Stromdichten gelingt aber auch hier die Abscheidung festhaftenden Metalles. Für die technische Gewinnung ist von Interesse, dass sich Bleiplatten bis zu 1 cm Dicke erzielen liessen, ausserdem Eisenröhren verbleien liessen. An der Anode, wenn sie silberhaltig ist, fällt das Silber als Schlamm ab. — Zusatz von Alkalien erniedrigt sowohl die Konzentration der Wasserstoffionen, als die der Bleiionen. Auch hier scheidet sich leicht Wasserstoff neben Blei ab, und das Blei wird schwammig. Ist die Alkalität gering, so kann man jedoch auch festes Blei bekommen; denn das Bleihydroxyd ist nicht ganz unlöslich und bildet Bleiionen, während die Konzentration der Wasserstoffionen sehr zurückgedrängt wird. Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei Zusatz von Natriumnitrat, welches Bleihydroxyd in grösseren Mengen zu lösen vermag. Bei stärkerer Alkalität entstehen jedoch Plumbate, die $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen bilden, aus welchen das Blei sekundär

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 365—369, 381—388.
2) Jahrb. 6. 186.

ausgeschieden wird (sekundäre Bleischwammbildung). Zusatz von Ammoniak, das nur wenig OH-Ionen giebt, ändert die Pb-Ionenkonzentration nicht sehr stark, deshalb fällt auch aus Ammoniaklösungen das Blei gut aus; auch das geringe Bestreben des Ammoniaks, Ammoniumplumbat zu bilden, wirkt hier günstig. Wegen einer Reihe von Versuchen, die diese Ueberlegungen bestätigen, muss auf das Original verwiesen werden.

Ueber die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Rücksicht auf die Entwicklung des Wasserstoffes bei der Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure stellte H. J. S. Sand[1] Formeln auf. Aus der Konzentration c_0 beim Beginn der Elektrolyse der Lösung eines Salzes, dessen Ueberführungszahlen n_a und n_c sind, dessen Diffusion dem Fick'schen Gesetz gehorcht (der Koeffizient k) und das auf die Kathode einen gleichmässigen Niederschlag giebt, berechnet sich die Konzentration c an der Elektrode in einem gleichmässigen Cylinder nach Durchgang des Stromes i während der Zeit t zu

$$c = c_0 - \frac{2 i n_a}{\sqrt{\pi} \cdot f} \sqrt{\frac{t}{k}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

$$c = c_0 - \frac{2 i (1 - n_c)}{\sqrt{\pi} \cdot f} \sqrt{\frac{t}{k}} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Diese Gleichungen benutzte Verfasser z. B., um die Diffusionskonstante des Kupfers zu berechnen. Für Mischungen lässt sich zur Zeit keine analoge Rechnung durchführen, doch benutzte Verfasser die Formeln zur Berechnung einer oberen und unteren Grenze der Zeit, die nötig ist, bis die Konzentration des Kupfers in saurem Kupfersulfat durch die Elektrolyse Null wird. Es scheint, als wenn die aus der ersten Gleichung ausgerechneten Werte der Zeit mit derjenigen Zeit übereinstimmen, die verfliesst, bis neben dem Kupfer auch der Wasserstoff sich auszuscheiden beginnt, wo also die Konzentration des Kupfers an der Kathode fast Null ist. Die Übereinstimmung ist eine recht gute, besonders bei höheren Stromdichten, wie folgende Tabelle zeigt.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**. 641—651; Comptes rendus **131**. 992—995. Eine Originalarbeit mit dem Titel: „Ueber die Konzentration bei den Elektroden in einer Lösung, mit speziellem Bezug auf die Entstehung von Wasserstoff, der durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und schwefliger Säure freigemacht wird, von H. J. S. Sand," ist in der Elektrochem. Zeitschr. **7**. 256—258 veröffentlicht worden. Wie die Ueberschrift steckt auch der Text voller Fehler; sie ist nach brieflicher Mittheilung des Verfassers ohne sein Wissen veröffentlicht.

Bei der Konzentration von

$$Cu = 0{,}06618 \frac{\text{mg aequ.}}{\text{ccm}}$$

$$H_2SO_4 = 0{,}0275 \quad ,,$$

i Milliampère / qcm	Zeit beobachtet	Zeit berechnet nach der Gleichung 1 $t = \frac{192{,}3}{i^2}$
0,304	2299	2084
0,315	2253	1938
0,400	1203	1202
0,581	621	570
0,718	378	373
1,099	166	159
1,621	78	73
2,576		

Für $Cu = 0{,}1483 \frac{\text{mg aequ.}}{\text{ccm}}$

$H_2SO_4 = 0{,}1804$,, $\quad t = \frac{925}{i^2}$

0,575	2970	2801
0,795	1580	1463
1,051	888	839
1,691	357	323
2,64	140	133
4,03	63	57

Man kann also hieraus als erwiesen betrachten, dass die Verarmung des Elektrolyten bei der Kathode an Kupfer die Hauptschuld an der Mitausscheidung des Wasserstoffes trägt. Dem würde Bewegung der Flüssigkeit abhelfen, und hat Verfasser in Fällen, wo schon in der ersten Minute 61 % des Stromes der Wasserstoffausscheidung zufiel, dieselbe durch Bewegen der Flüssigkeit ganz vermeiden können. Für die Technik ist dieses Ergebniss von Wichtigkeit, wenn auch bereits bekannt war, dass die Bewegung der Elektrode oder der Flüssigkeit die Mitausscheidung des Wasserstoffes erschwert.

In einer Untersuchung über Ammoniumamalgam ist es A. Coehn[1] gelungen, die Metallnatur des Radikals NH_4 sicher nachzuweisen. Elektrolysiert man Ammoniumsalze mit Quecksilber als Kathode, so entsteht ein schaumförmiges Amalgam, das nach Stromöffnung sofort zersetzt wird unter Bildung von Ammoniak und Wasserstoff im Volumverhältniss von 2 : 1. Die Metallnatur des zu

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25. 430—435.

Amalgam gelösten NH_4 suchte Landolt vergeblich dadurch nachzuweisen, dass er es mit Kupfersalzlösungen zusammenbrachte, aus denen es, wie die anderen Alkaliamalgame, Kupfer ausfällen und Kupferamalgam bilden müsste. Die Metallnatur wird aber durch Polarisationsmessungen von Le Blanc wahrscheinlich gemacht, die die Ähnlichkeit des Ammoniumamalgams mit den Alkalimetallen ergaben. Dannenberg (die Versuche sollen demnächst veröffentlicht werden) maass die Zersetzungsspannung an Quecksilberelektroden. Während Wasserstoff an Platin gegen Sauerstoff bei 1,08 entladen wird, findet die Entladung an Quecksilber erst bei 1,52 Volt statt (Ueberspannung[1]); aus Alkalisalzen liegen die kathodischen Zersetzungspunkte unter 1,52 Volt (Amalgambildung), bei Ammoniumsalzen z. B. bei 1,24. Dies veranlasste Verf., die Landolt'schen Versuche zu wiederholen, und zwar bei 0°, wo das Ammoniumamalgam nicht so schnell zersetzlich ist; das Aufblähen des Quecksilbers findet da nur in sehr geringem Maasse statt. Das durch Elektrolyse bei 0° hergestellte Ammoniumamalgam wurde schnell in ein Y-förmiges, mit Kupfersulfat gefülltes Gefäss gegossen, welches am Boden eine eingeschmolzene Platinspitze trug, die mit einer im seitlichen Schenkel befindlichen Platinplatte kurz geschlossen war. Auf der Platinplatte schlug sich alsbald Kupfer nieder. Kupfer wird nun auch durch Wasserstoff reduzirt, und aus der Zersetzung des Amalgams resultirt, wie oben bemerkt, Ammoniak und Wasserstoff. Es gelang aber auch Abscheidung von Zink, die durch Ersatz der Platinplatte durch Gold leicht sichtbar ist, wodurch erwiesen ist, dass die reduzirende Wirkung des Ammoniumamalgams grösser ist als die des Wasserstoffes.

In einer Notiz: Elektrolytische Abscheidung von Messing[2] nimmt J. L. R. Morgan an, dass bisher die Abscheidung von Legirungen noch nicht vom Standpunkte unserer theoretischen Kenntnisse über elektrolytische Vorgänge betrachtet sei, und findet nach der Nernst'schen Formel dieselben Bedingungen für die Abscheidung von Metallgemischen, die Nernst bereits im Jahre 1897[3] aufgestellt hat, nämlich, dass die Konzentrationen an Zink- und Kupferionen (für Messing von 30% Cu) und infolge dessen ihre osmotischen Drucke solche Grössendifferenzen haben müssen, dass die Verschiedenheiten der Lösungstensionen durch sie aufgehoben werden, d. h. es muss sich $\frac{P_{Cu}}{p_{Cu}} : \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} = 7:3$ verhalten. Soll eine 50 prozentige Legirung ausfallen, so muss natürlich $\frac{P_{Cu}}{p_{Cu}} = \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}}$ sein.

1) Jahrb. 6. 186.
2) Journ. Am. Chem. Soc. 2. 293—296.
3) Jahrb. 4. 60.

Als passende Lösung giebt Verf. eine Lösung von Zink- und Kupfersalzen in Cyankalium an. Dieselbe enthält $Zn(CN)_4^{--}$- und $Cu(CN)_4^{--}$-Ionen, aus denen Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Stromdichte, ausfallen sollen, da Zink eine grössere Stromdichte beansprucht. Es scheint nun zunächst notwendig, das Verhältniss der Zink- und Kupferionen zu bestimmen, die in einer Cyankalilösung vorhanden sind. Verf. stellt sich eine geeignete Lösung dadurch her, dass er eine Cyankalilösung mit Messinganode mit derjenigen Stromdichte, die für die Abscheidung des Messings benutzt werden soll, einige Stunden elektrolysirt, und verwendet diese Lösung, welche K^+, $Cu(CN)_4^{--}$, $Zn(CN)_4^{--}$, Zn^{++}, Cu^{++} und CN^--Ionen enthält, letztere drei jedoch in äusserst geringer Menge, als Elektrolyten. Diese Lösung ist in Bezug auf Zn^{++}- und Cu^{++}-Ionen von ganz bestimmter Konzentration, da nach der Dissociationsgleichung



$$[Zn^+] \cdot [CN^-]^4 = k\,[Zn(CN)_4^{--}]$$

Zinkionen verschwinden oder gebildet werden, je nach dem Sinne, in welchem die Elektrolyse die Konzentration zu verändern sucht, d. h. eine bestimmte Konzentration an Cu^{++} und Zn^{++} hält sich automatisch aufrecht.

Die merkwürdigen Resultate, die Toepfer[1] bei der Ausscheidung von Eisen-Nickellegirungen erhielt, veranlassten F. W. Küster und H. v. Steinwehr zu einer Nachprüfung der Zersetzungsspannungsmessungen, deren Resultate von Küster[2] in einem Vortrag: Ueber die elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Lösungen ihrer Sulfate mitgetheilt wurden. Zersetzungsspannungsmessungen nach der von Toepfer benutzten Methode erwiesen sich als unausführbar, da der Wasserstoff vor den Metallen sich abscheidet, und durch seine lebhafte Entwicklung bei der Entladespannung der Metalle jede exakte Strommessung verhindert. Verf. beobachteten, ob der erst als Kathode benutzte und dann in verdünnte Salzsäure eingetauchte Platindraht Wasserstoff entwickelte, und nahmen die geringste Spannung, bei der auf diese Weise nachgewiesene Metallabscheidung erfolgt war, als Zersetzungsspannung an. Es zeigte sich, dass Nickel durchschnittlich um 0,1 Volt edler ist als Eisen. Dass Toepfer trotzdem in seinen Legierungen mehr Eisen als Nickel gefunden hat, sucht Verf. dadurch zu erklären, dass

1) Jahrb. 6. 190.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 257—258.

durch Anwesenheit von viel Wasserstoffionen die Metallabscheidung zwar erschwert wird, und zwar beim Eisen mehr als beim Nickel, geringe Wasserstoffionenkonzentrationen aber erleichternd auf die Metallabscheidung wirken können, und zwar für verschiedene Metalle verschieden; man muss dann allerdings die Abscheidung einer Metallwasserstoffverbindung oder einer festen Lösung des Wasserstoffes im Metall annehmen, welche sofort nach Abscheidung zerfallen.

Ueber die Eigenschaften von Metallniederschlägen, die in einem Magnetfeld erhalten wurden, handeln zwei Arbeiten von Ch. Maurain.[1] Eisensulfat wurde in chlorammonium- oder natriumphosphathaltigen Lösungen im Innern einer Magnetisirungsspule elektrolysirt. Der Niederschlag zeigt zuerst keinen Magnetismus, erst nach einiger Zeit wächst derselbe. Magnetisirt man fertige Eisenniederschläge und vergleicht ihre Magnetisirungskurve (Ordinate: erregter Magnetismus, Abscisse: Feldstärke) mit derjenigen von entstehenden Eisenniederschlägen, so sieht man, dass letztere viel steiler ansteigt und im Gegensatze zur ersteren keinen Inflexionspunkt bei geringer Feldintensität aufweist.

In einer Arbeit: Beeinflussung der Ionen durch den Magnetismus hat O. Urbasch[2] einige Versuche über den Einfluss des Magnetismus auf die elektrolytische Abscheidung para- und diamagnetischer Metalle angestellt. Zwischen den etwa 4 mm von einander entfernt stehenden Polen eines Elektromagneten, zwischen denen eine Feldstärke von ungefähr 7000 bis 10000 Kraftlinien pro qcm erregt werden konnte, befand sich, auf der einen Polfläche stehend, eine Schale aus Blei, die als Anode benutzt wurde, mit dem Elektrolyten gefüllt war und in welche als Kathode eine den andern Pol umkleidende Messinghülse tauchte. Die Schale wurde durch eine Papierunterlage vom Eisengestell isolirt. Es gelangten zur Untersuchung die paramagnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt und das diamagnetische Wismut, in Lösungen, die erfahrungsgemäss gute Niederschläge ergeben. Eisen (ohne Magnetismus) schlug sich zu Beginn der Elektrolyse als glänzender Ueberzug nieder, der, nach Erreichung einer gewissen Dicke, in unregelmässige, an der Hülse haftende Fetzen zerriss. Wurde mit Magnetismus gefällt, so trat das Bersten des Niederschlages ebenfalls ein, jedoch zeigten die Eisentheile eine regelmässigere Gestalt und ordneten sich in der Richtung der Kraftlinien an, und ferner konnte

1) Comptes rendus **131**. 410—413 u. **131**. 880—881.
2) Diss. Giessen, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 527—520.

festgestellt werden, dass das Zerreissen sehr viel früher eintrat, und zwar war Stromdichte und Zusammensetzung der Lösung ohne Einfluss. Ebenso verhielten sich Kobalt und Nickel. Da eine Beeinflussung der Fällung des diamagnetischen Wismuths nicht konstatirt werden konnte, schliesst Verf., dass im Augenblick der elektrischen Entladung eines Ions im magnetischen Feld keine Beeinflussung stattfindet. Die Ursache des frühzeitigen Zerreissens der magnetischen Niederschläge ist der Druck der Kraftlinien, welche das Bestreben haben, dieselben in ihre Richtung zu bringen. Diente Wismuth als Kathode, so hätte man annehmen können, dass wegen der starken Beeinflussung der Leitfähigkeit desselben durch das magnetische Feld an den Stellen weniger Kupfer niedergeschlagen wird, wo das magnetische Feld eine grössere Dichte hat, doch führten Versuche zu keinem Resultat.

L. Kahlenberg wurde durch seine Untersuchungen[1] über die elektrolytische Lösungstension von Metallen gegen ihre Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln vor die Frage gestellt, ob das Faraday'sche Gesetz auch für nicht wässerige Lösungen Gültigkeit hat, eine Bedingung, ohne die die Nernst'sche Formel hier nicht anzuwenden gewesen wäre. Die daraufhin angestellten Versuche (Elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nicht wässerigen Lösungen[2]) sind in Tabelle I auf S. 240 zusammengetragen. Die Strommenge wurde durch ein gleichzeitig eingeschaltetes Silbervoltameter ermittelt, mit Silbernitratlösung von 1 : 7. Temperatur war 20°. — Verf. neigt zu der Ansicht, dass, abgesehen von Chinolin, die etwas zu geringen Ausbeuten dem Umstande zuzuschreiben sind, dass die Lösung dunkelfarbig wurde, auch die Niederschläge in den meisten Fällen hellbraun, jedoch bei schwachem Erwärmen weiss werdend. Die Versuche zeigen aber die Anwendbarkeit des Faraday'schen Gesetzes auf diese Lösungen. Im weiteren werden Versuche gemacht, die Metalle quantitativ auszufällen (Tabelle II S. 240). Die Uebereinstimmung ist im allgemeinen gut, bei Anilin scheint die Silbermenge durch die reduzirende Wirkung des Anilins auf Silbernitrat beeinflusst zu sein, die besonders bei Belichtung stark ist.

Auch positivere Metalle als der Wasserstoff werden sich aus Lösungen, die keine Wasserstoffionen enthalten, abscheiden lassen. So gelang es L. Kahlenberg in einer Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium,[3] Lithium aus Lösungen seiner Salze

1) Jahrb. 6. 155.

2) Journ. of physic. Chem. 4. 349—354.

3) Ib. 3. 602—603.

Tabelle I.

Lösungs-mittel	Salz	Konzentration	Volt	Zeit Minuten	Kathoden-fläche	Metall erhalten	Metall berechnet	Bemerkungen.
Pyridin	$AgNO_3$	0,1 norm.	2	75	15 qcm	0,3827	0,3849	Weisser, fester, polirbarer Niederschlag, wie aus Cyankalilösung.
"	"	"	2	60	60 "	0,7819	0,7836	Weisser, dichter Niederschlag.
Anilin	"	"	2	300	60 "	0,1780	0,1788	desgl.
Benzonitril . .	"	0,8585 g in 10 ccm	1,9	34	15 "	0,1603	0,1612	desgl.
Chinolin . . .	"	gesättigt	2	255	60 "	0,2452	0,2501	Zuerst schwarz, kohlenstoffhaltig. Erhitzt weiss und gut haftend. Nebenreaktionen des Chinolins.
Pyridin	$Pb(NO_3)_2$	4,43 g in 50 ccm	3	317	15 "	0,0732	0,0714	50° C., Niederschlag grau, gut haftend.
Methylalkohol	$SbCl_3$	14 %	1,8	60	20 "	0,2239	0,2280	Nicht gut haftende Krystalle.
"	$BiCl_3$	"	1,8	60	20 "	—	—	Schwammiger Niederschlag.

Tabelle II.

Silber angewandt	Silber erhalten	Volt	Zeit Minuten	Ampère pro qcm	Aussehen des Niederschlages	Lösungsmittel
0,3988	0,3970	2,08	575	0,00285	fest	Pyridin.
—	—	4,14	100	—	schwammig	"
0,8103	0,8103	2,12	1170	—	fest	"
—	—	2,16	367	0,00403	schwammig	50 % Pyridin in Wasser.
0,3855	0,3823	2,16	340	0,00172	fest	50 " " " "
0,3828	0,3841	1,68	1090	0,00217	"	25 " " " "
0,3962	0,3960	1,68	450	0,00211	"	25 " " " "
0,4026	0,4023	1,56	475	0,00238	"	12,5 % " " "
0,3896	0,3898	1,28	490	0,00255	"	10 % " " "
0,3663	0,3663	1,56	550	0,00236	"	5 " " " "
0,7276	0,7264	1,28	805	0,00178	"	5 " " " "
0,3829	0,3829	1,24	320	0,00241	"	5 " " " "
—	—	1,16	210	0,00231	schwammig	2,5 % " " "
0,2932	0,2930	1,52	1330	0,00201	fest	10 % Aceton " "
0,2953	0,2850	1,64	110	0,00956	"	Wasser mit Anilin gesättigt.
0,3536	0,3369	2,04	720	0,00054	"	" " " "

elektrolytisch zu gewinnen. Bisher konnte man Lithium nur durch Elektrolyse geschmolzener Lithiumsalze darstellen, da in wässeriger Lösung das sich entladende Lithiumion das Wasser zersetzt. Ein Lösungsmittel, welches durch metallisches Lithium nicht zersetzt wird, ist Pyridin. Es löst Lithiumchlorid und dissociirt es, wie Lasczynski und Gorsky[1] durch Leitfähigkeitsmessungen konstatirt haben. Diese Forscher haben schon die Abscheidung des metallischen Lithiums in Form einer schwarzen Kruste beobachtet, doch gelang es ihnen nicht, einen metallisch aussehenden Ueberzug zu erhalten. Verf. fand, dass Lithium in weisser, metallischer Form durch Elektrolyse von Lithiumchlorid-Pyridinlösungen bei Zimmertemperatur erhalten werden kann. Eine konzentrirte Lösung von LiCl in Pyridin, in einem Becherglas befindlich, wird mit einer Kohlenplatte als Anode und einer breiten Eisenplatte als Kathode elektrolysirt. Metalle als Anode zu benutzen, ist nicht rathsam, da alle, auch Platin, aufgelöst und zur Kathode überführt werden. Diaphragma, wie es Lasczynski und Gorsky anwandten, ist unnöthig. Mit 14 Volt und 0,2—0,3 Amp./100 qcm Kathodenstromdichte scheidet sich schnell ein dichter, gut haftender, silberweisser Niederschlag von metallischem Lithium ab. Der erlangte Niederschlag zeigt die wohlbekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Metalles. Man kann sich so das Metall in für wissenschaftliche Zwecke genügender Menge leicht und billig selbst herstellen.

Die Darstellung reinen Tellurwasserstoffes gelang E. Ernyei,[2] indem er Schwefelsäure mit Tellur als Kathode elektrolysirte. Er erhielt ein Gemisch von Wasserstoff und Tellurwasserstoff, das sich durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd soweit reinigen liess, dass es nur mehr 5—6 % Wasserstoff enthielt. Benutzt man 50 %ige H_2SO_4 und 220 Volt, so ist die prozentuale Ausbeute am besten. Man elektrolysirt bei —15 bis —20°, da sich der TeH_2 bei höherer Temperatur von selber zersetzt, auch muss man Apparate anwenden, an denen das H_2Te mit organischen Stoffen, wie Kautschuk etc., nicht in Berührung kommt. Der Tellurwasserstoff erstarrt bei der Temperatur der festen Kohlensäure zu gelben, nadelförmigen Krystallen, die bei —54° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen. Dampfdichte ist 65. — Benutzt man unreines Tellur als Kathode in Kalilauge, so entsteht Kaliumtellurid, aus dem reines Tellur in Pulverform an der Anode ausgeschieden wird.

---

1) Jahrb. 4. 45.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25. 313—317.

Anode. — Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffes wurde von H. C. Phase bestimmt.[1] Coehn wies nach, dass Kohle sich als Anode in warmer Schwefelsäure auflöst, und es gelang ihm, das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffes zu bestimmen.[2] Er fand dem Faraday'schen Gesetz entsprechend dasselbe zu 3, d. h. die Werthigkeit des Kohlenstoffes zu 4. Verf. machte diese Versuche nach, benutzte aber als Elektrolyten geschmolzene Kalilauge. Es ist nicht möglich, durch einfache Wägung der Kohle vor und nach der Elektrolyse die aufgelöste Menge Kohlenstoff zu bestimmen, weil die Elektrode eine beträchtliche Menge des Elektrolyten aufsaugt. Die Versuche wurden in einer Jacqueszelle, d. h. mit Kohleanode und Eisenkathode angestellt. Nach der Elektrolyse wurde die Kohle lange Zeit mit Wasser ausgelaugt und getrocknet, und zwar zu wiederholten Malen, bis das Gewicht derselben innerhalb 5 mg konstant war. Um der vollständigen Entfernung des Alkalis sicher zu sein, wurde die Kohle nach der Wägung zerkleinert, ausgelaugt und das Waschwasser auf Alkali qualitativ untersucht. Fünf Versuche mit gleicher Elektricitätsmenge, doch verschiedenen Stromdichten und -Zeiten, um einen eventuellen Einfluss der Stromdichte kennen zu lernen, ergaben folgendes Resultat:

Zeit (Stunden) . . .	1,5	2,0	3,00	4,0	5,0
Ampèrestunden . .	4,75	4,72	4,80	4,60	5,0
Stromstärke . . .	3,51	2,36	1,60	1,15	1,0
Kohle in Gramm . .	0,560	0,640	0,609	0,554	0,586
Aequivalent . . .	3,15	3,66	3,40	3,23	3,14

Der Mittelwerth des Aequivalentgewichtes ist 3,32. Es ist kein Zweifel, dass die Kohle in Kalilauge dem Aequivalentgewicht 3 entsprechend primär aufgelöst wird, wenn man bedenkt, dass zwei Fehlerquellen unvermeidlich sind, nämlich die chemische Auflösung der Kohle in Kalilauge und das Abbröckeln kleiner Theilchen, die beide vergrössernd auf die Menge gelöster Kohle wirken. Coehn fand ebenfalls die Auflösung der Kohle zu gross, 3,5 statt 3, er fing die mechanisch abgefallene Kohle auf, setzte sie in Rechnung und erhielt dann die Zahl 2,9.

S. Skinner hat in einer Arbeit: Ueber das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffes[3] die Kohle als Anode durch Elektrolyse von $KMnO_4$ aufgelöst, und das Aequivalent dreimal so

1) Journ. of physic. Chem. 4. 38—40.
2) Jahrb. 4. 87.
3) Proc. Cambridge Phil. Soc. 10. 261—267

gross gefunden als das des Wasserstoffs. Leider steht uns die Originalarbeit nicht zur Verfügung.

O. Šulc hatte gefunden,[1] dass man unter gewissen Bedingungen bei der Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Platinelektroden in sehr guter Ausbeute gut definirte Krystalle des sogenannten „Silbersuperoxyds" der empirischen Formel Ag_7NO_{11} bekommt. Die Bedingungen sind: 15 prozentige Lösung reinsten Silbernitrats wird bei 18—20° (bei 27° ist die Ausbeute schlecht, bei 55—60° Null) unter 2,5 stündiger Erneuerung der Lösung in einem Platintiegel von 25—30 ccm Inhalt mit 0,08—0,095 Amp. elektrolysirt; sobald sich 3,2% HNO_3 gebildet hat, löst sich das Superoxyd von der Anode ab. Inzwischen sind Mulder und Haringa[2] zu einem ganz ebenso zusammengesetzten Körper gekommen, der beim Erhitzen 5 Atome Sauerstoff abgiebt, davon zwei leichter als die anderen O. Šulc hat in einer neuen Arbeit: Ueber das sogenannte Silbersuperoxyd[3] diese Verhältnisse eingehender untersucht, und gefunden, dass beim Erhitzen 5 Atome Sauerstoff entweichen, und ein Komplex $AgNO_3$ $3\,Ag_2O$ zurückbleibt, während bei der Oxydation des Ammoniaks, den es bis zu Stickstoff oxydirt, nur 2 Atome Sauerstoff zur Geltung kommen, so dass die Formel des elektrolytischen Superoxyds wahrscheinlich $AgNO_3\,3\,Ag_2O_2\,2\,O$ ist.

Bei der Elektrolyse von Silbersulfat und Silberacetat entstehen analoge Verbindungen, die von E. Mulder studirt sind (Ueber das Peroxysulfat und das Peroxyacetat des Silbers[4]). Da das „Peroxysulfat" sich leicht zersetzt bei Gegenwart freier Schwefelsäure, so muss man die Lösung neutral halten, was Verf. zugleich mit der Konstanz der Konzentration der Lösung dadurch erreichte, dass er die Lösung mit Hilfe einer archimedischen Schraube fortwährend auf ein Filter mit Silberkarbonat pumpte, von wo es auf ein Filter mit Silbersulfat und von da wieder in die Lösung zurückfloss. Für das Superoxyd lässt sich die empirische Formel $2\,Ag_2SO_4\,5\,Ag_2O_2\,6\,O$ aufstellen. Aus einer Silberacetatlösung gewann Verf. ein Salz, das noch nicht genau untersucht ist, für welches aber wahrscheinlich eine Formel $x(Ag_2O_2)\,y(AgOOCCH_3)\,z\,O$ gilt.

Ueber das Verhalten der Metalle Chrom und Eisen als Anoden ist auf S. 194 eingehend berichtet worden. Wie das

1) Jahrb. **8**. 40.

2) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **151**. 236.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**. 305—313

4) Verh. d. kon. Acad. d. Wetensk. Amst. 1898; Rec. trav. chim. Pays-Bas. **18**. 91 (1899); ib. **19**. 115—165.

Chrom sich unter besonderen Umständen[1] zu Chromsäure auflöst, so auch das Eisen zu Eisensäure (wie Poggendorf schon 1841 konstatirte), wenn auch in viel selteneren Fällen. Die Bildung der Eisensäure durch Elektrolyse ist von F. Haber in einem Vortrag: Ueber die löslichen Alkalisalze des Eisenoxydes und der Eisensäure[2] besprochen worden. Poggendorf hatte gefunden, dass nur Gusseisen als Anode in Alkalilauge Ferrat giebt, Verf. stellte jedoch fest, dass der Unterschied in den Eisensorten nur ein gradueller ist, indem Gusseisen am leichtesten, Stahl weniger leicht und Schmiedeeisen am schwersten Ferrat geben. Das Natriumferrat entsteht leichter als das Kaliumferrat. Bei grösserer Stromdichte hört die Ferratbildung, die sich an roten Schlieren erkennen lässt, bald auf, um nach kurzer kathodischer Polarisation wieder lebhaft einzusetzen, so dass man durch häufiges Umschalten leicht dunkelrot gefärbte Lösungen bekommt. Dauernde anodische Polarisation führt zu gleichem Resultat, wenn die Stromdichte klein und die Alkalikonzentration gross gewählt wird. Die weiteren Versuche wurden an elektrolytischem, reinem Eisen angestellt. Temperaturerhöhung wirkt günstig auf die Stromausbeute. Während bei 0° nur Spuren gebildet werden, entsteht bei 70—75° unter gleichen Bedingungen eine tiefrote Lösung, zusammen mit dem an der Kathode aus dem Ferrat ausgeschiedenen Eisen nahe 100 % Stromausbeute berechnet auf Ferratbildung. Kocht man die mit gewöhnlicher Natronlauge gewonnene Eisenlösung, so wird sie unter Sauerstoffentwicklung grün, doch rührt die Farbe von Mangan her, das sich fast immer im Natriumhydroxyd befindet. Bei Verwendung ganz reiner, aus Natriummetall gewonnener Natronlauge verschwindet die rote Farbe und die Lösung wird farblos. Es entsteht Natriumferrit, das sich unter gewissen Vorsichtsmaassregeln in weissen Krystallen gewinnen lässt. Die Krystalle sind aber sehr instabil. Die farblose Lösung wird an der Anode durch Strom wieder zu Ferrat oxydirt.

Für die elektrolytische Darstellung des Fluors wendet H. Moissan[3] neuerdings Kupfergefässe an, die sich mit Fluorkupfer bedecken und dadurch unangreifbar werden. Die Elektroden sind natürlich nach wie vor Platin.

Für die Ozonerzeugung auf elektrolytischem Wege sind als Anoden nach G. Targetti[4] nur die Metalle Platin und Blei zu

---

1) Jahrb. **5**. 123; **6**. 153; vgl. auch diesen Jahrgang S. 194.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 215—221.
3) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **23/24**. 257—258.
4) Nuovo Cimento (4) **10**. 360—365.

verwenden, letzteres am besten, da es sich mit einer haltbaren Schicht von Superoxyd bedeckt. In Schwefelsäure von 22° Bé., die für die Ozongewinnung am günstigsten ist, fand Verf. die Ozonausbeute der Anodenstromdichte proportional. Abkühlung der Anode erhöht die Ausbeute. Auch unter den günstigsten Bedingungen erhält man nur 8,5—9,5% des Sauerstoffs als Ozon, was im Hinblick auf die gute Energieausbeute bei den modernen Ozonapparaten die technische Gewinnung des Ozons durch Elektrolyse aussichtslos erscheinen lässt.

Ueber Fluorescenz des Aluminiums und Magnesiums unter dem Einfluss der Ströme des Induktoriums seien hier einige Beobachtungen erwähnt, die T. Tommasina beschrieben hat.[1] Beide Metalle zeigen deutliche Fluorescenz, am meisten Aluminium, wenn sie Anode des jeweiligen Stromstosses in Wasser oder Alkohol (nicht in Vaseline oder Petroleum) sind, und zwar in Folge des Durchschlagens der Oxydhaut, die sich in diesen OH-haltigen Flüssigkeiten an den Metallen bildet. Kratzt man das Oxyd ab, so wird die Erscheinung schwächer.

Einige ähnliche Beobachtungen hat G. Mayerhofer bei dem Studium der Aenderungen der Stromform eines normalen Wechselstromes durch Grätz'sche Aluminiumzellen[2] gemacht. Für die Gleichrichtung des Wechselstromes eignen sich besonders gut Aluminiumelektroden in $K_2Cr_2O_7$ und $Na_2Cr_2O_7$, weshalb die Vorgänge an den Aluminiumanoden in diesen Salzen eingehend studirt wurden. Im dunklen Zimmer sieht man ein mattes Leuchten oder einzelne Lichtblitze. Verf. glaubt, dass das Leuchten von der Verbrennung des Al herrührt, oder von fremden Beimengungen. Oft treten kleine Bläschen auf, in denen ein Licht zu brennen scheint.

Elektrolyse; Vorgänge im Elektrolyten.

Reduktionserscheinungen. — Wegen der schönen Resultate, die in den letzten Jahren in der organischen Elektrochemie durch elektrolytische Reduktion schwer reduzirbarer Körper erhalten worden sind, ist die theoretische Behandlung dieser Reduktionsvorgänge Gegenstand interessanter Erörterungen geworden. Die Fragen, die sich hier aufdrängen, und die Beantwortung derselben aus rein spekulativen Erwägungen mögen zunächst vorausgeschickt werden.

Die Reduktionsvorgänge, auf die es hier hauptsächlich ankommt, bestehen entweder in Anlagerung von Wasserstoff oder in Abspaltung

1) Comptes rendus **129**. 957—959 (1899).
2) Elektrot. Zeitschr. **21**. 913—915.

von Sauerstoff, Vorgänge, die man für die energetische Betrachtung nicht zu unterscheiden braucht, da sie in demselben Faktor, der Reduzirbarkeit des zu reduzirenden Stoffes enthalten sind. Von den unendlich vielen möglichen Reduktionsvorgängen bei der Elektrolyse einer die zu reduzirende Substanz enthaltenden wässerigen Lösung kommen hier hauptsächlich zwei in Betracht, die Vereinigung des atomistischen, durch die Entladung der Kationen zunächst gebildeten Wasserstoffs zu gasförmigem Wasserstoff ($H + H = H_2$), und die Reduktion des gelösten oder suspendirten Stoffes. Welcher von beiden Vorgängen hauptsächlich stattfindet, hängt nur von den einzelnen Grössen der Gleichungen

$$1.\ \varepsilon - \varepsilon_R = i_R w_R$$

und

$$2.\ \varepsilon - \varepsilon_{H_2} = i_{H_2} w_{H_2}$$

ab. ε ist das positive Potential des reduzirenden Agens im Augenblick der Entladung, ε_R das des zu reduzirenden Körpers, ε_{H_2} das des gasförmigen Wasserstoffes, i resp. w sind die Geschwindigkeiten resp. chemischen Widerstände der beiden Reaktionen. Bei den Reduktionen, bei denen Wasserstoff angelagert wird oder Sauerstoff unter Wasserbildung entzogen wird, ist die Natur des sich entladenden Ions ganz gleichgültig, es kommt nur auf das positive Potential des anzulagernden Wasserstoffes an, ob derselbe nun direkt durch den Strom dieses Potential auf der Kathodenoberfläche, oder ob er es bei seiner Ausscheidung durch ein entladenes positiveres Kation erhält. Im letzteren Falle, wo der Wasserstoff durch Zersetzung des Lösungswassers entsteht, wird er im Augenblick seiner Ausscheidung genau dasselbe positive Potential haben, wie das ihn ausscheidende Kation. Es ist also völlig irrelevant, ob die reduzirte Verbindung durch direkte Reduktion durch Wasserstoff entsteht, oder ob erst das entladene Kation mit dem Körper eine Verbindung eingeht, die dann unter Ersatz des Metalles durch Wasserstoff zerfällt, wenn nur beide Vorgänge mit Stromdurchgang verknüpft sind, also dem Faraday'schen Gesetz gehorchen; denn in beiden Fällen ist der Potentialabfall, d. h. der Verlust freier Energie, $\varepsilon - \varepsilon_R$, derselbe.

Die Ausbeute an reduzirter Substanz hängt nun von i_R und i_{H_2} ab, diese wiederum von den Potentialabfällen $\varepsilon - \varepsilon_R$ resp. $\varepsilon - \varepsilon_{H_2}$ und den Widerständen w_R und w_{H_2}. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, muss $\varepsilon - \varepsilon_R > \varepsilon - \varepsilon_{H_2}$ sein, d. h. der Reduktionsvorgang mit einer grösseren Aenderung an freier Energie verbunden sein, als die H_2-Bildung, oder w_{H_2} muss $> w_R$ sein. Es ist somit für die Reduktion eines bestimmten Körpers, wo also ε_R gegeben ist, vortheilhaft,

a) ε möglichst gross,
b) ε_{H_2} möglichst gross,
c) w_{H_2} möglichst gross,
d) w_R möglichst klein

zu wählen. a) ist zu erreichen, indem man möglichst positive Ionen zur Entladung bringt, oder, was dasselbe ist, die Entladung der Wasserstoffionen erschwert, was z. B. durch geringe H-Ionenkonzentration zu erreichen ist. Grössere Stromdichte vergrössert die Polarisation der Wasserstoffelektrode ebenfalls, wird also ε vergrössern, doch scheint sich auch w_R dadurch zu vergrössern, wie durch einige Beobachtungen wahrscheinlich gemacht ist. Sehr viel kann man aber durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials erreichen. Nach Caspari[1] findet die sichtbare Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Metallen bei verschiedenem Potential statt, d. h. ε_{H_2} ist je nach der Natur des Kathodenmaterials verschieden. Man wird also bei Reduktionen, bei denen ε_R positiv ist (für H an Platin gleich 0), durch Wahl von Kathodenmaterial mit grosser Ueberspannung (Zink, Blei, Quecksilber etc.) erreichen können, dass $\varepsilon_{H_2} > \varepsilon > \varepsilon_R$ wird, dass also Wasserstoff noch nicht entweichen kann, wenn schon Reduktion eintritt; dies ist natürlich immer der Fall, wenn ε_R negativ ist. Ob nun die Ueberspannung durch anomale Vergrösserung von ε_H oder durch Vergrösserung von w_H bedingt ist, kann unentschieden bleiben. Grosses w_R wird hauptsächlich durch Verbrauch des zu reduzirenden Körpers in unmittelbarer Nähe der Elektrode und ungenügende Nachlieferung durch Diffusion entstehen und kann durch Wahl möglichst grosser Konzentration des zu reduzirenden Stoffes und durch starkes Rühren verringert werden. Ist der Stoff schwer löslich und als Suspension vorhanden, so wird w_R im allgemeinen sehr gross werden und starkes Rühren erforderlich sein.

Der Einfluss der Konzentration des zu reduzirenden Körpers wird von H. Goldschmidt in einem Vortrag: Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrischen Reduktionen[2] behandelt. Er bestimmte bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung die Reaktionsspannungen der Reduktion, indem er mit der Stromdichte herunter ging, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte und nur noch Reduktion stattfand. Die Kurven ›Stromstärke/Spannung‹ ergaben sehr scharfe, bei verschiedenen Versuchen gut übereinstimmende Knickpunkte. An diesem Punkte wird

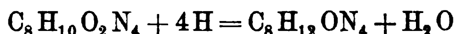
1) Jahrb. 6. 186.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 263—269.

gerade aller entladene Wasserstoff zur Reduktion verbraucht, die maximale Reduktionsgeschwindigkeit des Vorganges ist also proportional der Stromstärke. Verf. fand, dass die Reduktionsgeschwindigkeit nicht der Konzentration C, sondern $C^{\frac{2}{3}}$ proportional war. Goldschmidt schliesst daraus, dass die Reduktion nur an der Oberfläche der Elektrode stattfindet, so dass nur die Konzentration in der Fläche, die $C^{\frac{2}{3}}$ ist, in Betracht kommt.

In der sich an den Vortrag anschliessenden Debatte, deren Inhalt z. Th. weiter unten wiedergegeben wird, bemerkt F. Foerster, dass man die Konzentration im Elektrolyten nicht in die Formel einsetzen dürfe, die von derjenigen unmittelbar an der Elektrode, besonders bei glatten Elektroden, sehr verschieden sein könne. W. Nernst schliesst sich Foerster's Meinung an, dass die Konzentration an der Elektrode viel kleiner sein dürfte als im Elektrolyten, dass aber trotzdem in die Formel die Konzentration im Elektrolyten einzusetzen ist; die Reaktionsgeschwindigkeit würde unendlich gross sein, wenn die Nachlieferung des verbrauchten Materials, d. h. die Diffusion des zu reduzirenden Stoffes, unendlich gross wäre. Bei den Beobachtungen Goldschmidt's ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators zu setzen, so dass nur diese gemessen worden ist.

R. Lorenz berichtet im Anschluss hieran über Versuche mit gemischten Elektrolyten, die aber mit den eben besprochenen Reduktionsvorgängen nicht in Zusammenhang stehen.

Der Einfluss der Ueberspannung des Kathodenmaterials wurde von J. Tafel in einer ausgedehnten Arbeit: Ueber den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung[1] studirt. Als Depolarisator diente Caffeïn, welches glatt nach der Formel



$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

reduzirt wird. Das Reduktionspotential desselben ist positiv, d. h. an Platin tritt die Bildung von H_2 leichter ein, als die Reduktion. Verf. kam zu folgenden Resultaten, die sich mit den Ausführungen am Anfang dieses Abschnittes decken. Kathoden aus Blei und Quecksilber, die Metalle mit der grössten Ueberspannung,[2] geben die

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 187—228 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 2209—2224.

2) Jahrb. **6**. 186.

beste Stromausbeute, Platin, Silber und Zinn sind unbrauchbar. Das Blei muss sehr rein sein, denn die geringsten Verunreinigungen mit anderen Metallen, besonders Silber, Kupfer, Platin (letzteres ist am gefährlichsten), verringern die Ausbeuten. Diese Metalle sind also dem Kathodenraume sorgfältigst fernzuhalten. Allgemein hat sich ein vollkommener Parallelismus zwischen der Höhe der störenden Wirkung der Metallzusätze auf die Reduktion des Caffeïns und der Höhe des durch die Metallzusätze hervorgerufenen Potentialabfalles ergeben. Es scheint also für den quantitativen Verlauf der Reduktion die Höhe der Ueberspannung maassgebend zu sein. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass geringe Stromdichte für die Reduktion günstig wirkt. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass trotz starker Rührung die Verarmung der Lösung an Caffeïn in unmittelbarer Nähe der Kathode bei zu hohen Stromdichten nicht schnell genug durch Diffusion ausgeglichen wird. Man hat also eine möglichst grosse Kathode zu nehmen, am günstigsten wird das Verhältniss Kathodenfläche in qcm zu Kathodenraum in ccm wie 1 : 1 oder wie 1 : 2 gewählt. Am besten haben sich mit Bleischwamm überzogene Kathoden bewährt. Die weiteren Resultate des Verf. gehören in das Gebiet der organischen Elektrochemie, z. B., dass Temperaturerhöhung in geringem Maasse günstig wirkt, dass man bei geeigneter, durch obige Resultate gegebener Versuchsanordnung Proportionalität zwischen Stromstärke und Ausbeute erreichen kann, dass die „Stromkonzentration“ (Stromstärke/Liter Kathodenflüssigkeit) wenig, die Grösse der Elektrolysenzelle keinen Einfluss hat.

F. Foerster[1] glaubt, dass sich der Wirkung der Ueberspannung oft ein anderer spezifischer Einfluss des Kathodenmetalls superponirt, da bei gewissen Reduktionsvorgängen manche Metalle, wie Kupfer, Zink, Eisen, beschleunigender wirken als andere, an denen in Folge der Ueberspannung höhere Potentiale bestehen. Es ist möglich, dass bei Foerster's Beobachtungen Verunreinigungen der Metalle von Einfluss gewesen sind.

Mit der Frage, ob die Reduktion organischer Farbstoffe durch direkte Einwirkung des Metalles oder durch den von den sich entladenden Metallionen in Freiheit gesetzten Wasserstoff zu Stande kommt, beschäftigten sich A. Binz und A. Hagenbach in einer Arbeit: Ueber die reduzirende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle.[2] Die Reduktion des Indigotins zu Küpe

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 266—267.
2) Ib. 6. 261—271 (1899).

tritt ein, wenn aus einer Lösung von Zinkoxydnatrium Zink, nicht dagegen, wenn aus Natronlauge Wasserstoff an einer Zinkelektrode abgeschieden wird. Verff. schliessen daraus auf direkte Zinkwirkung; leider haben Verff. die Spannungen nicht angegeben. Wahrscheinlich wird die Zinkkathode in Zinkoxydnatrium ein sehr hohes Potential haben, da das Zink sich aus der an Zinkionen sehr armen Lösung schwer abscheiden wird; vielleicht entladen sich in solcher Lösung vorzugsweise Natriumionen. Da der Indigo überdies durch den entweichenden Wasserstoff fortwährend von der Kathode weggeschlemmt wird, machten Verff. weitere Versuche mit löslichen Stoffen, Diaminreinblau, Ponceau R und Patentblau N. Der Verlauf der Reduktion lässt sich an der Farbenänderung verfolgen. Bei Anwendung von Quecksilberkathoden fand eine viel stärkere Reduktion statt, wenn Alkaliamalgam gebildet wird, als wenn nur Wasserstoff entwickelt wird; ersteres ist nur dann gut zu erreichen, wenn die benutzten Reagentien sehr rein sind. Verff. machen selbst den Einwand, dass die langsamere Wasserstoffentwicklung am Amalgam gegenüber derjenigen an der Quecksilberfläche hier maassgebend sein könnte, da (wegen der Verarmung an Depolarisator in der unmittelbaren Nähe der Kathode) langsame Wasserstoffentwicklung eine bessere Ausbeute liefert. Aus 40 prozentiger Kalilauge bildet sich reichlich Amalgam, aus 4 prozentiger nicht, und in ersterem Falle ist bei geringer Stromdichte die Reduktionswirkung viel stärker. Auch hier haben Verff. keine Angaben über das Kathodenpotential gemacht, sondern nur mit gleicher Stromdichte gearbeitet. Bei hohen Stromdichten schien sich jedoch in der Zelle mit 4 prozentiger Lösung bessere Wirkung erzielen zu lassen. Wird Zinkamalgam gebildet, so geht die Reduktion ebenfalls rascher von statten, als durch Wasserstoffentwicklung. Verff. glauben nicht, dass das Zink hier sekundär wirken kann, indem es aus der für die Versuche benutzten neutralen Zinkacetat- oder Zinkoxydnatriumlösung Wasserstoff entwickelt. Es fragt sich aber, ob nicht doch Wasserzersetzung durch das Zink stattfindet, wenn ein wasserstoffgieriger Depolarisator vorhanden ist. Durch Blei, aus Bleiacetat an der Quecksilberelektrode abgeschieden, werden die Stoffe ebenfalls reduzirt. Verff. glauben die ungezwungenste Erklärung ihrer Versuche darin zu finden, dass die löslichen Farbstoffe zwar durch nascirenden Wasserstoff reduzirt werden, ausserdem aber, und weit rascher, durch Natrium, Kalium und Zink.

Eine sehr umfangreiche, experimentell und theoretisch interessante Arbeit: Ueber die elektrische Reduktion von Nicht-

elektrolyten hat F. Haber[1] veröffentlicht, woran sich eine Experimentaluntersuchung: Ueber den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols von F. Haber und C. Schmidt[2] schliesst. In einer weiteren Arbeit: Ueber die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper fasst F. Haber[3] seine gesammten Arbeiten über dieses Thema[4] zusammen.

Bezeichnet man die Konzentration des reduzirenden Agens — Wasserstoff, Natrium etc. — in der Kathodenfläche mit C_R, die Ionenkonzentration desselben Körpers in der Kathodenlösung mit c_R, so ist die elektromotorische Kraft

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{c_R} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

(n Werthigkeit, $F = 96630$ Coul.). Ferner ergiebt sich aus dem Gesetze der chemischen Kinetik für die Reduktion des Nitrobenzols zu Nitrosobenzol



$$C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

die Geschwindigkeit der Nitrobenzolzerstörung

$$-\frac{dC_N}{dt} = kC_N \cdot C_{H_2}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

worin C_N die Konzentration des Nitrobenzols, C_{H_2} die Konzentration des H_2 in der Elektrodenoberfläche, k eine Konstante und t die Zeit bedeuten. Hierbei ist vorausgesetzt, dass das System soweit vom Gleichgewicht entfernt ist, dass die Reduktion im Sinne der Gleichung (2) von rechts nach links zu vernachlässigen ist. Findet die Reduktion nach dem Faraday'schen Gesetz statt, so ist

$$-\frac{dC_N}{dt} \text{ proportional } J,$$

also nach Gleichung (3)

$$\text{konst. } J = C_N \cdot C_{H_2}.$$

Gleichung (1) lautet dann, da die Konzentration des Wasserstoffes in der Lösung konstant und seine Werthigkeit 2 (H_2) ist

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln C_{H_2} \cdot \text{konst.} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{C_N} \cdot \text{konst.} \quad . \; . \quad (4a)$$

Nun geht die Reaktion nur an der Fläche der Kathode vor sich, man muss also nicht die kubische, sondern die Flächenkonzentration einführen, d. h. $J = C_N^{\frac{2}{3}} \cdot$ konst., wie auch Goldschmidt experimentell fand (s. S. 247), so dass

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 271—287.
2) Ib. **32**. 193—270.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. **1900**. 433—439.
4) Jahrb. **5**. 404, 427.

$$\varepsilon = \frac{3 \cdot RT}{4F} \ln \frac{J}{C_N} \cdot \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4b)$$

oder in Zahlen, und für Nitrobenzol (Konzentration desselben = C_{NO_2})

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log^{10} \frac{J}{C_{NO_2}} — \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4b)$$

$$\varepsilon = 0{,}0290 \log^{10} \frac{J}{C_{NO_2}} — \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Formel (4a) gilt also, wenn der wirksame Wasserstoff räumlich in der Elektrode, (4b), wenn derselbe nur in der Elektrodenoberfläche verbreitet ist. Verf. bestätigte durch sehr eingehend beschriebene Versuche die aus Formel (4b) hervorgehenden Einzelformeln

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log J — \text{konst.}_1$$

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} — \text{konst.}_2$$

$$\frac{J}{C_{NO_2}} = \text{konst.}_3$$

Sämmtliche Theilfunktionen wurden an blankem Platin geprüft. Die zweite Funktion liess sich mit Erfolg auch auf die Beobachtungen an platinirtem Platin in alkalischer und an blankem in saurer Lösung anwenden.

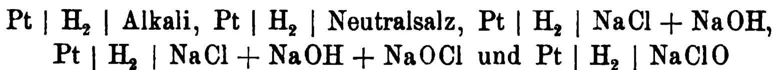
W. Loeb ist der Ansicht, dass die Annahme, dass in alkalischer Lösung die Natriumionen die Reduktionsarbeit besorgen, in vielen Fällen sehr viel Wahrscheinlichkeit hat. Er sucht diese Auffassung in einer Arbeit: Studien über elektrische Reduktionen[1] durch Versuche an Quecksilberelektroden zu stützen. Die Einzelheiten dieser Arbeit gehören mehr in das Gebiet der organischen Elektrochemie. Zum Schluss wendet sich Loeb gegen Angriffe, die Haber in der oben besprochenen Arbeit gegen die Annahme direkter Metallwirkung gerichtet hat.

In dieses Gebiet gehören noch einige Experimentaluntersuchungen, z. B. K. Elbs[2], Verfahren der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper u. a. m., die jedoch ebenfalls mehr organisch-elektrochemischen Inhaltes sind.

Elektrolyse von Lösungen anorganischer Substanzen. — Die elektrolytische Darstellung von Halogensauerstoffsalzen, über die bereits eine grosse Anzahl von Arbeiten veröffentlicht waren,[3]

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 641—668.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 133—138, 141—146.
3) Jahrb. **1**. 201; **2**. 242; **4**. 90; **5**. 186; **6**. 198.

wurde im Berichtsjahre in einer sehr eingehenden Arbeit von R. Lorenz und H. Wehrlin: Zur Kochsalzzerlegung[1] sowohl in Bezug auf die Ausbeute wie auf die Vorgänge an den Elektroden mit Hilfe von Potentialmessungen untersucht. Die Untersuchungen geschahen theils in dem von Wehrlin[2] beschriebenen, theils in dem Oettel'schen Apparate, und zwar wurde sowohl bei ruhendem wie mit bestimmter Geschwindigkeit zirkulirendem Elektrolyten die Ausbeute an Hypochlorit und Chlorat, die Gasentwicklung, ferner die Klemmenspannung während des Versuches und gleich nach Ausschalten des Stromes, und die Einzelpotentiale von Anode und Kathode in beiden Fällen gegen ein Normalvoltameter gemessen. Die Ergebnisse in Bezug auf die Ausbeute an Chlorsauerstoffsalzen, die Wasserzersetzung und Reduktion decken sich ungefähr mit den von anderen Autoren erhaltenen. Starke Gasdruckverminderung hat, wie durch besondere Versuche bewiesen wurde, keinen grossen Einfluss auf die Ergebnisse. Zur Kontrolle der Potentialmessungen wurden Elemente aufgebaut, die dieselbe Zusammensetzung hatten, wie sich aus den Versuchen für die elektrolysirten Zellen ergeben hatte, und die E. M. K. derselben gemessen. Schliesslich wurden auch verschiedene Versuche mit blanken und platinirten Platinelektroden, mit Kohlen- und Bleisuperoxydanoden und Aluminiumkathoden angestellt. Ueber die Einzelheiten dieser Versuche muss auf das Original verwiesen werden. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen werden für die Theorie der Kochsalzzerlegung ausgewerthet und in Diagrammen dargestellt. Aus denselben ersieht man, dass die Potentiale der Elektroden



$$Pt \mid H_2 \mid \text{Alkali},\ Pt \mid H_2 \mid \text{Neutralsalz},\ Pt \mid H_2 \mid NaCl + NaOH,$$
$$Pt \mid H_2 \mid NaCl + NaOH + NaOCl \text{ und } Pt \mid H_2 \mid NaClO$$

sich sehr gut in die während der Elektrolyse der Chloridlösungen unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Polarisationswerthe, und die Wasserstoffzersetzungsspannungen in analogen Lösungen einreihen, so dass die kathodische Gegenspannung einfach als Zersetzungsspannung des Wasserstoffs aus Alkalilösungen aufzufassen ist; bei blanken Platin-Elektroden sind die Zersetzungsspannungen etwas niedriger als die Polarisationswerte, was Verff. durch Uebersättigungsvorgänge erklären, bei platinirten Elektroden sind aber Polarisation und Zersetzungsspannung gleich.

Zur Klarstellung des Vorganges an der Anode haben Verff. Polarisationsmessungen an den Elektrodenkombinationen:

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 388—392, 408—410, 419—428, 437—441, 445—452, 461—464.

2) Jahrb. **4**. 381.

1. $Pt | Cl_2$ — NaCl + NaOH (versch. Konzentration)
2. $Pt | O_2$ — NaCl + NaOCl „ „
3. $Pt | O_2$ — NaCl + NaOH „ „
4. Pt | NaClO

angestellt, und die Resultate mit den bei der Elektrolyse auftretenden Polarisationen verglichen. Wegen der Einzelheiten und der Schlüsse, die Verff. aus den Messungen ziehen, ebenso wegen der Messungen über den Einfluss der Platinirung der Elektroden auf Reduktion, Wasserzersetzung, Hypochlorit- und Chloratausbeute muss auf das leicht zugängliche Original verwiesen werden. Die Zusammenfassung der Verff. findet sich Jahrb. **6**. 212.

Von Haber und Grindberg[1] wurde der Anteil des Stromes bei der Elektrolyse von Salzsäure festgestellt, der durch Sauerstoff-

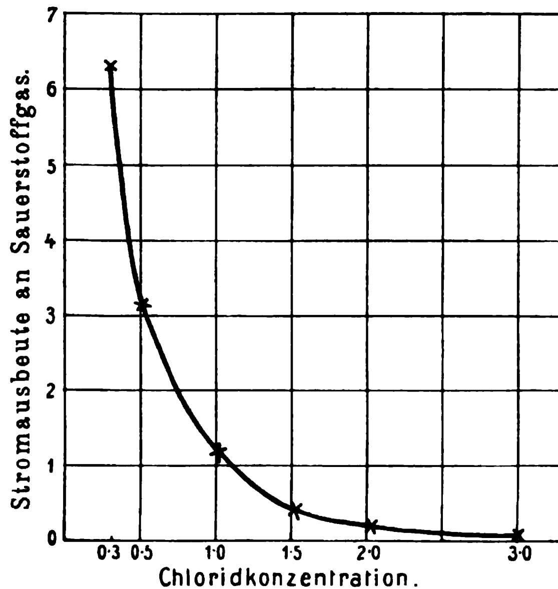


Fig. 45.

entwicklung verbraucht wird. F. Foerster und H. Sonneborn haben in einer Arbeit: Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen[2] analoge Versuche für neutrale Chloridlösungen angestellt. Die Elektrolysenzelle war so gebaut, dass das an der Kathode gebildete Alkali nicht zur Anode diffundiren konnte, dass die Un-

1) Jahrb. **5**. 197.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 597—604.

veränderthelt der Lauge in der Mitte konstatirt werden konnte, und dass ausser den entwickelten Gasen auch die Lauge in verschiedenem Abstand von der Anode analysirt werden konnte. Es ergab sich, dass die auf Sauerstoffentwicklung verbrauchte Stromarbeit in ganz ähnlicher Weise von der Chloridkonzentration abhängt wie im Falle der Salzsäure, wie Fig. 45 zeigt. Verff. ziehen folgende Schlüsse: „Nach den hier mitgetheilten Versuchen und mannigfachen früheren Erfahrungen kann nun folgender, schon öfter ausgesprochener Satz als allseitig begründet gelten: Das bei der Elektrolyse neutraler und nicht allzu weit verdünnter Alkalichloridlösungen (mit oder ohne Diaphragma) sich bildende Chlorat und der gleichzeitig auftretende Sauerstoff entstehen so gut wie ausschliesslich unter Vermittlung des zunächst durch die Elektrolyse erzeugten Hypochlorits, bezw. der unterchlorigen Säure.“

Eine grössere Anzahl Arbeiten über einige für die Chloridelektrolyse wichtige Fragen hat H. Brochet im Anschluss an seine vorjährige Arbeit[1] veröffentlicht, doch bringt er im Allgemeinen nur Bestätigung der in deutschen Zeitschriften veröffentlichten Befunde. Die Folgerungen, die Verf. aus seinen Versuchen zieht, lassen sich ungefähr folgendermaassen zusammenfassen. In der ersten Arbeit: Ueber die elektrolytische Bildung des Kaliumchlorats[2] findet er, dass bei sehr alkalischen Lösungen und bei Chromatzusatz fast das ganze entladene Chlor sich als Chlorat wiederfindet, während in neutraler KCl-Lösung ein verhältnissmässig grosser Hypochloritgehalt zu erreichen ist. Verf. elektrolysirte eine neutrale KCl-Lösung in Gegenwart von Bichromat, wobei die orangefarbige Lösung in Gelb überging. Er nimmt an, dass durch den Uebergang der Bichromate in Chromate unterchlorige Säure gebildet wird, die auf das vorhandene Hypochlorit unter Chlorbildung wirkt, wobei sie selbst zu Chlorsäure oxydirt wird, die wieder unterchlorige Säure freimacht, u. s. f., bis alles Hypochlorit verschwunden ist, worauf die Chlorsäure dem Chromat unter Bichromatbildung ein Metallradikal entzieht, und Chlorat wird. Verf. schliesst dies daraus, dass bei langem Stehen die durch die Elektrolyse gelb gewordene Lösung wieder orange wird. In warmer, stark alkalischer Lösung gehe der Umsatz des Hypochlorits in Chlorat schneller, als in kalter, neutraler. Verf. glaubt nicht, dass der an der Anode auftretende Sauerstoff der Elektrolyse des Wassers entstammt. Ein weiterer Schluss aus dieser Arbeit,

1) Jahrb. 6. 212.
2) Comptes rendus 130. 718—721.

dass nämlich das Chlorat nur sekundär aus Hypochlorit, nicht primär an der Anode durch den Strom entsteht, wird in einer weiteren Arbeit: Ueber die Unmöglichkeit der primären Bildung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse[1] eingehender ausgeführt. Diese im Widerspruch zu den Auffassungen der anderen Forscher (Haber, Oettel, Förster, Wotwill) stehende Ansicht wird dadurch gestützt, dass Kobaltoxydsalz, welches Hypochlorit unter O-Entwicklung zerstört, in dessen Gegenwart also auch kein Hypochlorit entstehen kann, und somit die Bildung sekundär entstehenden Chlorats verhindert wird, überhaupt die Chloratbildung verhindert, so dass man annehmen muss, dass Chlorat primär überhaupt nicht entsteht, auch nicht in alkalischer Lösung. Eine Lösung von 20 g KCl und 4 g KOH und 1 g $CoCl_2$ in 125 ccm ergab in 7 Ampèrestunden nur 0,1 g $KClO_3$, während nach vorher angestellten Versuchen ohne Kobaltsalz 5,35 g $KClO_3$ hätte entstehen müssen.

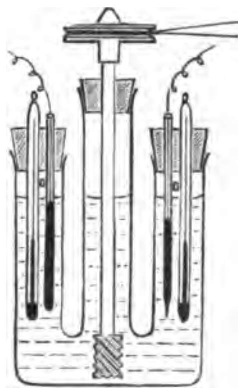
In einer dritten Arbeit: Ueber die Elektrolyse konzentrirter Hypochloritlösungen[2] betrachtet Brochet die Reduktion und Bildung des Hypochlorits. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Reduktion und Bildung von Hypochlorit bei der Elektrolyse, insofern man bei der Elektrolyse konzentrirter Lösungen bald zu derselben Hypochloritkonzentration gelangt, indem dasselbe durch Reduktion zerstört wird, wie durch Elektrolyse einer alkalischen Chloridlösung, wo es entsteht. Man kann deshalb, auch bei Chromatzusatz, durch Elektrolyse keine konzentrirten Hypochloritlösungen erzielen.

Schliesslich sei auf die S. 232 erwähnte Arbeit Brochet's über Nebenreaktionen, sowie auf Bemerkungen über die gasanalytische Methode von Oettel[3] desselben Verf. hingewiesen. In letzterer schlägt er vor, das Verhältniss zwischen dem in der Elektrolysirzelle im Vergleich zum Voltameter fehlenden und dem im Voltameter entwickelten Wasserstoff „kathodische Reduktion“ zu nennen, und den entsprechenden Werth für die Anode „anodische Oxydation“, von denen der „kathodische“ resp. „anodische Nutzeffekt“, der sich aus der Analyse der Lösung ergiebt, zu unterscheiden sein würde.

A. L. Voege[4] bestimmte die Abhängigkeit der elektrischen Reduktion von Kaliumchlorat von Säuretiter, Elektrodenmaterial, Temperatur. Er maass den entwickelten Wasserstoff und bestimmte

1) Comptes rendus **130**. 1624—1627; Bull. d. Soc. Chim. Par. (3) **23**. 611—614.
2) Ib. **131**. 340—343; ib. (3) **23**. 726—736.
3) Bull. Soc. Chim. (3) **23**. 724—726.
4) Journ. of. physic. Chem. **3**. 577—601 (1899).

das entstandene Chlorid mit Silbernitrat. Die Strommenge wurde mit einem Kupfervoltameter gemessen. Zunächst ist die Reduktion in saurer Lösung immer energischer als in alkalischer. Temperatursteigerung erhöht die Reduktion wesentlich; so wurden bei 0,042 Amp./qcm die Zahlen 25,2 resp. 89,7 bei den Temperaturen 25,6 resp. 81,1° gefunden. Ein Maximum der Reduktion findet in einer etwa 3 normal sauren Lösung statt. Das Elektrodenmaterial ist von grossem Einfluss, Zink- wirken stärker als Cadmiumkathoden, diese stärker als Platinkathoden (Ueberspannung!). Bei Platin und Zink ist die Stromausbeute an Kaliumchlorid grösser bei schwachen Stromdichten (Diffusion), bei Cadmium merkwürdiger Weise nicht. Die physikalische Beschaffenheit der Zinkkathoden beeinflusst die Reduktion merklich. Bei gewissen Versuchsbedingungen erhält man mehr als 100 Prozent Stromausbeute an Kaliumchlorid. Verf. nimmt an, dass sich an der Kathode Zinkat bildet $Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + 2H$, und der so entstehende Wasserstoff sekundär an der Reduktion theil nimmt. Lösungsversuche von Zn und Cu in Schwefelsäure ergaben reichliche Lösung des Letzteren bei Gegenwart von Chlorat; dabei wird das Chlorat etwa viermal so schnell reduzirt als bei dem gleichen Versuch mit Zink. Durch Elektrolyse mit Kupferelektroden waren aber keine vergleichbaren Resultate zu erhalten, da hier die sekundäre Wirkung überwiegt.


Fig. 46.

C. G. L. Wolf hat in einer Arbeit: Elektrolyse von Natriumchlorid[1] einen Apparat für die Erforschung der Chloratbildung konstruirt, der sich von dem Oettel'schen Apparat etwas unterscheidet. Er ist besonders auch für Vorlesungszwecke geeignet. Ein ⋃⋃-Rohr mit 15 cm resp. 10 cm langen und 2 cm weiten Armen enthält im mittleren Arme ein Rührwerk, in den seitlichen Armen je ein Gasabzugsrohr (in der Fig. 46 nach vorn ausmündend), eine Elektrode (Glasrohre mit Platin und Quecksilber) und ein Thermometer. Der Apparat, dessen Gasabzugsröhren mit Schiff'schen Nitrometern verbunden sind, lässt sich zur Konstanthaltung der Temperatur in ein Wasserbad einsenken. Ferner kann man während der Elektrolyse ohne Störung derselben, leicht Zuthaten, wie Alkali, Chromat etc. einführen. Versuche wurden mit chromathaltigen Lösungen gemacht,

1) Journ. of. physic. Chem. 4. 200 – 207.

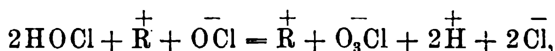
und ergaben gleiche, aber untereinander besser stimmende Resultate, als die Versuche Müller's.[1]

Zur Kenntniss der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma haben F. Förster und F. Jorre[2] einen Beitrag in einer sehr ausgedehnten Arbeit geliefert: Die chemischen Vorgänge im Kathoden- und im Anodenraum. Die Betrachtungen beziehen sich auf völlig unangreifbare Elektroden (Platiniridium) und Zimmertemperatur. Im Anodenraum sättigt sich zunächst der Elektrolyt mit Chlor. Aus dem Kathodenraum, wo dem Faradayschen Gesetz entsprechend Kalilauge und Wasserstoff entstanden sind, wandern OH-Ionen durch das Diaphagma und finden dort einen Ueberschuss an Chlor, während die Chloridkonzentration kleiner geworden ist; es wird nach der Gleichung



$$\overset{+}{R} + \overset{-}{OH} + Cl_2 = \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} + HOCl$$

unterchlorige Säure gebildet. Ein Versuch bestätigte dies. Da Chlor sich in konzentrirter Chloridlösung leichter löst als in verdünnter, so wächst die Chlormenge in der Lösung, zugleich, und zwar schneller die Hydroxylkonzentration, so dass schliesslich, wenn das Hydroxyl pro Molokül weniger als zwei Aequivalente freien Chlors vorfindet, unterchlorigsaures Salz gebildet wird. Letzteres wird durch die vorhandene HClO zu Chlorat oxydirt:



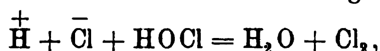
$$2HOCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{OCl} = \overset{+}{R} + \overset{-}{O_3Cl} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl},$$

so dass schliesslich nur noch Chlorat und unterchlorige Säure, die immer wieder ersetzt wird, in der Lösung ist. Ein Versuch bestätigt dieses. Da bei der Bildung von unterchloriger Säure immer zwei Aequivalente Chlor auf ein OH verbraucht werden, wird im Anfang der Elektrolyse die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Dringt dagegen so viel OH in die Anodenlauge, dass unterchlorigsaures Salz gebildet wird, so kommen auf 2 Chlor auch 2OH, und Alkali- und Chlorausbeute werden in gleichem Maasse abnehmen. Schliesslich wird auch das $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion sich an der Entladung unter O_2 Bildung betheiligen, und die Chlorausbeute auf diese Weise verringern. Werden auch Hydroxyl-Ionen entladen, was in neutraler Lösung leichter stattfinden wird als in saurer, weil erstere nach dem Massenwirkungsgesetz ($C_{\overset{+}{H}} \cdot C_{\overset{-}{OH}} =$ konst.) mehr OH-Ionen enthält als letztere, so wird freie Salzsäure in der Flüssigkeit auftreten, während

1) Jahrb. **6**. 204.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chem. **23**. 158—219.

die äquivalente Menge Sauerstoff entweicht. Da die Salzsäure mit der unterchlorigen Säure unter Chlorentwicklung reagirt,



$$\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + HOCl = H_2O + Cl_2,$$

so hat die Entladung der $\overline{OH}$-Ionen, zum Unterschied von der Entladung der $\overline{ClO}$-Ionen, keinen Einfluss auf die Chlorausbeute. Chlorationen werden erst entladen, wenn die Verarmung an Chlorionen sehr weit gekommen ist. Man wird also im Allgemeinen mehr Alkali als Chlor bekommen. Neutralisirt man jedoch die in die Anodenlösung wandernden OH-Ionen mit HCl, so wird die Chlorausbeute grösser als die Alkaliausbeute. — Wirkungsweise des Diaphragmas. In der ersten Zeit der Elektrolyse, wo nur Chlorid den Stromtransport durch das Diaphragma besorgt, kommt für die Verarmung des Kathoden- und Anodenraumes an Chlorid nur die Ueberführungszahl n des Chlorions in Betracht; bei KCl, wo $n = 0,5$, ist die Verarmung an beiden Seiten gleich, bei NaCl, wo $n > 0,5$, an der Kathodenseite grösser. Nach einiger Zeit werden auch die OH-Ionen wandern, was den Effekt hat, dass in beiden Räumen die Chlorabnahme geringer ist als vorher. Da die Salze sich im Verhältniss ihrer Leitfähigkeit an der Stromleitung betheiligen, so ist das Verhältniss von überführtem Chlorid und Hydroxyd

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \alpha_1 \lambda\infty_1}{c_2 \alpha_2 \lambda\infty_2},$$

worin c_1 und c_2 die Molekularkonzentration von Chlorid und Hydroxyd, α_1 und α_2 ihre Dissociationsgrade und $\lambda\infty_1$ und $\lambda\infty_2$ ihre Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung sind. $\lambda\infty_1/\lambda\infty_2$ lässt sich aus den Kohlrausch'schen Tabellen berechnen, so dass x zu berechnen ist. Die Ausbeute an Alkali ist nun (von Diffusion abgesehen)

$$A = 110\,(1 - x\,n)\,\%,$$

worin n wieder die Anionüberführungszahl des Alkalihydroxyds ist, woraus unter Einsetzen der Zahlenwerthe für n und λ folgt

für Kaliumchlorid $$A_{KOH} = 100\left(1 - \frac{0,74}{1 - 0,554\frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}\right)\%,$$

für Natriumchlorid $$A_{NaOH} = 100\left(1 - \frac{0,84}{1 - 0,512\frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}\right)\%.$$

Die Dissociationsgrade entnimmt man den Leitfähigkeitstabellen, die Konzentrationen werden analytisch bestimmt; es ergiebt sich, dass das Verhältniss der Konzentration des Alkalihydrates zu derjenigen

des Alkalichlorids in erster Linie die Stromausbeute bestimmt, diese nimmt also immer mehr ab, je weiter die Elektrolyse fortgeschritten ist. Bei Natriumchlorid wird die Ausbeute niedriger liegen als bei Kaliumchlorid, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt. Die Gleichungen haben natürlich keine absolute Gültigkeit, sondern lassen sich nur benutzen, um den Einfluss dieser oder jener Aenderungen in den Versuchsbedingungen auf die unter bestimmten Verhältnissen gewonnenen Ergebnisse vergleichsweise zu schätzen. Denn neben der Ueberführung durch den Strom tritt noch eine solche durch Diffusion ein, die, da die Alkalikonzentrationsverschiedenheiten im Anoden- und Kathodenraum oft sehr gross sind, sehr merkliche Werthe annehmen kann. Die Diffusion ist abhängig von dem Konzentrationsgefälle, den Diffusionskonstanten der Salze (bei Alkalihydraten ziemlich gross), der Zeit, die dem Vorgang zur Verfügung steht und der Grösse der Diaphragmenporen. Drittens wirkt auch die Endosmose, d. h. die Ueberführung der dem Diaphragmamaterial gegenüber negativ elektrisch werdenden Flüssigkeitstheilchen nach der Kathode zu. Die Endosmose wirkt erhöhend auf die Ausbeuten im Gegensatz zur Diffusion.

Experimenteller Theil. Die Versuche wurden in einem mit dem Kathodenblech versehenen Becherglas gemacht, in welchem das geschlossene und mit Gasabzugsrohr versehene Puckal'sche Diaphragma stand, das die Anode enthielt. Das Gasabzugsrohr stand durch ein T-Stück mit einer Bürette und mit einer Chlorkalkkammer in verschliessbarer Verbindung, welch letztere zum Unschädlichmachen des abziehenden Chlorgases, soweit dieses nicht zum Messen aufgefangen wurde, diente, und einfach aus einer Holzkiste bestand, bis auf deren Boden das unten trichterförmig erweiterte Abzugsrohr ragte, und die mit abwechselnden Schichten von Holzkohle und gelöschtem Kalk beschickt war.

1. Versuche mit Platiniridiumelektroden. Wenn auch die Absolutwerthe der erhaltenen Ausbeuten bei verschiedenen Versuchen mehr oder weniger differirten, so zeigen sie deshalb denselben typischen Verlauf, für den folgende Tabellen als Beispiel dienen können.

Nach Beginn der Elektrolyse	Alkaliausbeute	Chlorausbeute
	in Hunderttheilen der theoretischen	
2 Stunden	87,2	77,3
4 „	78,5	70,8
6 „	74,3	69,5
8 „	71,2	68,7
10 „	68,7	69,6

Ein anderer Versuch gab:

Zeit	Alkalistromausbeute gefunden	Alkalistromausbeute berechnet nach der Gleichung S. 259
die ersten 2 Stunden . . .	88,06	79,2
„ zweiten „ „ . . .	69,3	69,3
„ dritten „ „ . . .	66,5	62,6
„ vierten „ „ . . .	58,02	55,0

Man sieht, dass die Chlorausbeute in der ersten Zeit niedriger ist als die Alkaliausbeute, wie die Theorie verlangt. Die berechneten und gefundenen Alkaliausbeuten haben annähernd denselben Gang mit der Zeit. Die Uebereinstimmung in den Absolutwerthen dürfte aber eine zufällige sein. Die übrigen Ergebnisse der Versuche werden durch Fig. 47 wiedergegeben. Die Kurve *I* stellt die Hypochloritausbeute dar. Sie steigt, wie die Theorie fordert, bis zu einem Maximum, fällt darauf fortwährend, wenn sich die Lösung an KCl sehr erschöpft (*Ib*) oder fällt bis zu einem Punkte, von wo ab sie konstant wird (*Ia*), wenn genügend Chlorid vorhanden ist. Abscissen sind die Zeiten, Ordinaten die Mengen Hypochlorit in 100 ccm.

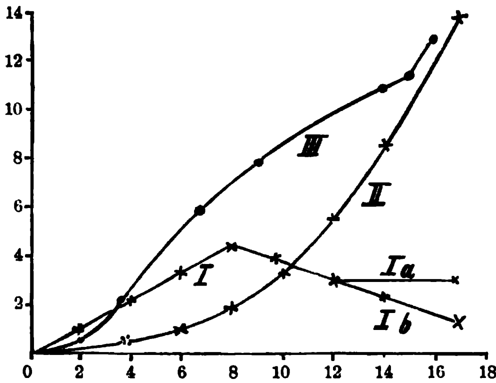


Fig. 47.

Analoge Ordinaten hat Kurve *II*, die die Chloratausbeute darstellt. Die Kurve verläuft ähnlich wie im diaphragmalosen Prozess. Für Kurve *III* bedeuten die Ordinaten Hunderttheile des Anodengases an Sauerstoff. Wäre dieser Sauerstoff nur ein Produkt der Entladung der $Cl\bar{O}$-Ionen, so müsste er mit der $Cl\bar{O}$-Menge zugleich konstant bleiben, was nicht der Fall ist; stammte er nur von der Entladung der OH-Ionen, so müsste die Kurve ziemlich geradlinig steigen. Es scheinen also beide Vorgänge an der Sauerstoffbildung betheiligt zu sein, wie auch bei der geringen Menge der vorhandenen, leichter zu entladenden $Cl\bar{O}$-Ionen anzunehmen war.

Versuche mit Kohlenanoden. (Ausgeführt von Sieverts und Gräfe.) Die Kohlenanoden, auch aus besten Kohlen, werden unter Bildung von Kohlensäure angegriffen. Der Angriff geschieht nicht durch die Entladung der OH-Ionen, sondern durch HClO, welches durch die Elektrolyse entsteht, aber auch schon durch die

umkehrbare Reaktion $H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO$ entstehen kann. Schlechtere Kohlen, die Wasserstoff enthalten, werden auch direkt durch das Chlor angegriffen



$$C_m H_n + Cl_2 = C_m H_{n-1} Cl + HCl.$$

Die so entstehenden Chlorkohlenwasserstoffe finden sich als braune Substanz oft in dem technischen Alkalihydrat wieder. Die Chlorausbeute leidet ebenfalls unter diesen Reaktionen. Zusatz von HCl verhindert die Hypochloritbildung, denn sie fängt erstens die vom Kathodenraum kommenden OH-Ionen ab, zweitens drängt sie die Hydrolyse des Chlors zurück. Da mit der Entstehung von Kohlensäure aus dem Hypochlorit eine Bildung von Salzsäure verknüpft ist, diese wiederum Hypochlorit und unterchlorige Säure zersetzt, so entladen sich weniger $\overline{ClO}$-Ionen, es tritt also weniger Sauerstoff auf als bei Platinkathoden. Ausserdem greift die Salzsäure die Cementdiaphragmen an, woher die Beobachtung in der Praxis, dass mit einer schnellen Korrosion der Kohlen eine solche der Diaphragmen Hand in Hand geht. In der Anodenlösung findet sich nach dem Versuch Chlorat- und Hypochloritsauerstoff, letzterer in Form von unterchloriger Säure. Das Anodengas enthält CO_2 und O_2, beide in zunehmender Menge mit fortschreitender Elektrolyse. Die Versuche wiesen darauf hin, dass man bei gegebenen Diaphragmenflächen um so kleinere Kathodenräume nehmen muss, je grössere Alkalikonzentration man zu erreichen wünscht, oder bei gegebenen Grössen des Kathodengefässes ein möglichst grosses Diaphragma, oder wohl am besten mehrere Diaphragmenzellen. Die Versuche zeigten ferner, dass, wie aus den Ueberführungszahlen geschlossen war, Natriumchlorid weniger gute Resultate giebt, als Kaliumchlorid. — Arbeitet man auf eine konzentrirtere Lauge hin, so ist die Wattausbeute erheblich geringer, als wenn man die Elektrolyse früher abbricht, doch werden meistentheils die Gesammtkosten wegen des späteren Eindampfens im ersteren Falle niedriger sein.

Im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen bei der Chloratbildung steht eine Beobachtung von Schoop[1], dass bei der Elektrolyse zirkulirender Chlorcalciumlösungen die Ausbeute an Hypochlorit mit wachsender Stromdichte abnimmt. A. Sieverts wiederholte in einem dem Schoop'schen nachgeahmten und in einem andern Apparat die Versuche (Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten[2]) und fand sowohl bei KCl- wie

1) Jahrb. 2. 242.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 364—370.

auch $CaCl_2$-Lösungen Zunahme der Chloratausbeute mit den Stromdichten, und ganz andere Zahlen als Schoop. Die Erklärung dieser Nichtübereinstimmung steht aus. In der Fortsetzung[1] dieser Arbeit behandelt Sieverts die Frage nach der starken Bleichwirkung der sog. elektrolytischen Bleichlaugen. Förster und Bischoff haben die Wirkung durch Anwesenheit grösserer Mengen von freier unterchloriger Säure erklärt, was vom Verfasser an den untersuchten starken Bleichlaugen bestätigt wurde. Ferner nimmt die Stärke der Bleichlaugen beim Stehen ab, was auf Reaktionen



$$MCl + 3HOCl \rightarrow MClO_3 + 3HCl$$



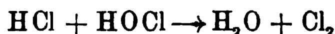
$$MClO + 2HOCl \rightarrow MClO_3 + 2HCl$$

zurückzuführen ist. Die entstehende Salzsäure macht aus den Hypochloriten wieder unterchlorige Säure frei



$$MClO + HCl \rightarrow HClO + MCl$$

und schliesslich, wenn alles Hypochlorit verschwunden ist (währenddess die Konzentration der unterchlorigen Säuren konstant bleibt), wird auch die unterchlorige Säure nach der Formel



$$HCl + HOCl \rightarrow H_2O + Cl_2$$

zerstört, das Chlor löst sich zunächst und verdampft dann allmählich. Diese Auffassungen werden durch Versuche, die in Kurven niedergelegt sind, bestätigt. Bei aus Magnesiumchlorid gewonnenen Laugen wird auch das Chlorat (wenn überhaupt solches gebildet wird) zerstört, es bleibt nur Chlor zurück.

Eine Untersuchung von S. A. Tucker und H. R. Moody: Ueber die Elektrolyse von Chlorcalcium und die Chloratbildung[2] bringt wenig Neues. 30%ige $CaCl_2$-Lösung gab die beste Ausbeute, doch dürfte eine 20%ige für den praktischen Gebrauch passender sein. Beste Temperatur ist 80°. Die Platinelektroden, 10 cm voneinander entfernt, sollen horizontal stehen. Zusatz von Sauerstoffüberträgern, wie Chromate, vergrössern, Ammoniumvanadat verkleinert die Ausbeuten.

P. Imhoff schlägt in einer Patentschrift,[3] in der auch Versuche mitgetheilt sind, vor, die Elektrolyse des Alkalihydrats bei der Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse dadurch zu vermeiden, dass man dasselbe durch Zusatz von Aluminiumoxyd zu Aluminat bindet, welches sich schwerer elektrolytisch zer-

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 374—378.

2) Journ. Soc. Chem. Industry. **19**. 977—981.

3) D.R.-Pat. Nr. 110420; Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 550—553.

setzt. Das Aluminiumoxyd kann, ebenso wie Siliciumoxyd, Bortrioxyd etc., die ebenfalls verwendbar sind, sowohl basen- wie säurebildend wirken; die Reaktionen an den Elektroden lassen sich folgendermaassen darstellen:



Kathode: $Al_2O_3 + 2KOH = 2AlO_2K + H_2O$,



Anode: $2AlO_2K + 2Cl = KOCl + KCl + Al_2O_3$.

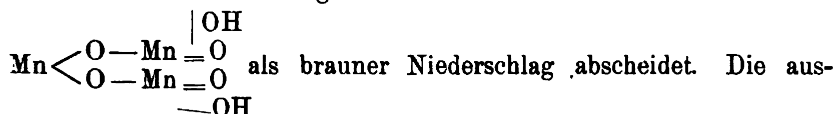
Die Tabellen zeigen eine sehr grosse Wirkung des Al_2O_3-Zusatzes. So war die Wasserzersetzung bei einem Versuch ohne Zusatz nach 28 Min. schon 9,1 %, nach 4 Std. 35 %, mit Zusatz nach 80 Min. nur 3 %, nach 9 Std. erst 21,4 %. (Um auch die Reduktion zurückzudrängen, setzt man noch K_2CrO_4 hinzu.) Die Ausbeute an Bleichchlor betrug im ersten Versuch 11,5, an Chloratchlor 51 %, im zweiten Versuch 53,5 und 24,8 %.

Für die Gewinnung reiner Uebermangansäure durch Elektrolyse haben H. N. Morse und J. C. Olsen[1] Apparat und Verfahren ausgearbeitet, welche kaliumfreie Uebermangansäure in grösseren Mengen aus Kaliumpermanganat darzustellen gestatten. Das gesättigte Kaliumpermanganat kommt in ein Becherglas mit Platinanode, in dem ein die Silberkathode enthaltendes Diaphragma steht. Durch fortwährend einfliessendes Wasser in das Diaphragma, welches durch ein heberartiges Ueberflussrohr sich von Zeit zu Zeit fast entleert, wird die Kalilauge entfernt. Die Elektrolyse wird einige Tage fortgesetzt, bis kein Kalium mehr in der Anodenlösung zu finden ist. Etwa 90 % der in dem Permanganat vorhandenen Uebermangansäure wird als solche gewonnen. Umkleidet man auch die Anode mit einer mit Wasser gefüllten Thonzelle, so ist die sich in derselben ansammelnde Uebermangansäure sofort frei von Kalium.

Ueber das Verhalten der Manganosalze an der Anode macht K. Elbs einige Angaben.[2] Elektrolysirt man Manganosalze unter Verwendung einer unangreifbaren Anode, so kann man Manganisalze, Braunstein oder Uebermangansäure erhalten, je nach Art und Menge der Säure und Wahl der sonstigen Versuchsbedingungen. Die Bezeichnung Braunstein ist hier als Sammelname für alle diejenigen braunen Niederschläge zu verstehen, welche Hydrate oder sonstige Abkömmlinge des Mangansuperoxydes sind. Man muss streng unterscheiden zwischen den Bedingungen, unter welchen Uebermangansäure entsteht und sich längere Zeit erhält, und denen, unter welchen Uebermangansäure zwar entsteht, aber sogleich durch che-

1) Amer. Chem. Journ. **23**. 431—443.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 260—261.

mische Umsetzung innerhalb des Elektrolyten wieder verschwindet, wobei sich die Verbindung



als brauner Niederschlag abscheidet. Die ausschliessliche Bildung von Uebermangansäure verlangt Manganosalze starker Säuren in sehr verdünnter Lösung, reichlichen Ueberschuss an Säure und nicht zu hohe, jedenfalls 80° nicht übersteigende Temperatur. Aus einer wässerigen Lösung von Manganonitrat, mit Salpetersäure angesäuert, bildet sich beispielsweise leicht Uebermangansäure, nicht aber aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Manganoacetat. Besondere Schwierigkeiten treten auf bei der Untersuchung des Manganosulfates; es entstehen hier innerhalb weiter Grenzen der Versuchsbedingungen Manganisulfat, Braunstein und Uebermangansäure oder zwei dieser Produkte nebeneinander. Da Manganisulfat und Uebermangansäure fast gleich gefärbt sind, ist anzunehmen, dass die bisherigen Litteraturberichte über die Bildung der Uebermangansäure nicht einwandfrei sind. Ein sicheres Unterscheidungsmittel ist die Bestimmung des Absorptionsspektrums; Manganisulfat absorbirt gleichmässig den gelben und grünen Theil des Spektrums; die Absorption der Uebermangansäure liegt im gleichen Bezirk, zeigt aber bei zweckmässiger Verdünnung die bekannten fünf Absorptionsstreifen.

Eine Mittheilung M. le Blanc's über Regeneration von Chromsäure[1] hat vorwiegend technisches Interesse. Chromsulfat oxydirt sich an der Anode zu Chromsäure.

Wichtig für die Akkumulatorentechnik ist ein Versuch von K. Elbs:[2] Ueber die Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure. Bei Anwendung von Platinplatten wie auch von Bleiplatten verringert der Eisengehalt die Ausbeute an Knallgas; es kommt ein Reststrom zu Stande, indem das an der Anode zu Ferrisalz oxydirte Eisensalz zur Kathode wandert, dort wieder zu Ferrosalz reduzirt wird, zur Anode wandert u. s. f. Die Tabelle auf S. 266 zeigt am besten, dass 0,01 % Eisengehalt der Akkumulatorsäure dem Nutzeffekt des Akkumulators nicht mehr sehr schadet, während 1 %, besonders bei kleinen Stromdichten, enorme Verluste veranlassen kann. Ebenso wirken alle anderen Metalle, die Verbindungen mit verschiedener Werthigkeit haben. Ein qualitatives Kognostikum für die Brauch-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 290—294.

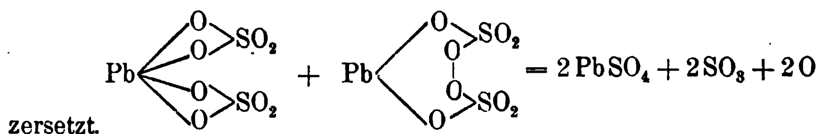
2) Ib. 7. 261—262.

Eisengehalt der Säure	Stromdichte auf 1 qdm	Knallgasverlust
1%	2,230	48,3%
	0,920	64,3 „
	0,228	97,4 „
0,1%	6,4	3,0%
	4,9	3,6 „
	2,27	7,2 „
	1,123	11,9 „
	0,366	24,1 „
	0,355	25,1 „
0,01%	2,217	1,7%
	1,150	1,9 „
	0,360	6,3 „

barkeit der Säure giebt die Fällung mit Ammoniak. Eine 0,008% Eisen haltige Lösung giebt nach einigen Minuten noch keine Trübung mit Ammoniak, Rhodankalium und Ferrocyankalium aber zeigen auch noch schwächeren Eisengehalt an.

Wie Liebenow in der sich an diesen Vortrag schliessenden Diskussion bemerkt, hat die Akkumulatorentechnik empirisch bereits die von Elbs gefundene Grenze des Eisengehaltes für Akkumulatorsäure festgestellt, und verwendet auch das Ammoniak als Reagenz für die Brauchbarkeit der Säure.

K. Elbs und F. Fischer ist es gelungen, Plumbisulfat, $Pb(SO_4)_2$, durch Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Bleielektroden herzustellen,[1] und haben Verff. die chemischen Eigenschaften dieses Körpers eingehend studirt. Schwefelsäure von 1,7—1,8 spez. Gewicht wird in einem Becherglas, welches blanke Walzbleiplatten als Anode enthält, während eine als Kathode dienende Bleikühlschlange im Diaphragma sich befindet, mit 0,02 bis 0,06 Amp./qcm bei 30° elektrolysirt. 40° ist schon schädlich, Stromdichten von 0,005 Amp./qcm geben nur Plumbosulfat. Die Anodenflüssigkeit trübt sich, und setzt bald mit Plumbosulfat verunreinigtes Plumbisulfat ab; das sich leicht bis auf ein 60 bis 85% Plumbisulfat haltiges Salz reinigen lässt. Platinelektroden sind nicht brauchbar, weil sich an ihnen leicht überschwefelsaures Blei bildet, das sich mit dem Bleidisulfat nach der Formel



zersetzt.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 343—347.

H. Ost und W. Klapproth fanden in einer Arbeit über: Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas,[1] dass in einer Lösung von Schlippe'schem Salz in viel Na_2S nur letzteres leitet, und die Natriumionen an der Kathode sekundär Antimon ausfällen, bei wenig Na_2S aber das Na_3SbS_4 an der Elektrolyse theilnimmt, das Antimon im $\overset{+++}{SbS_4}$-Ion zur Anode wandert, dort Antimonsulfid und Schwefel ausscheidet, und sich so der weiteren Elektrolyse entzieht. Der Schwefel wird zu Polysulfid, und da auch Natronlauge in der Lösung ist, auch zu Thiosulfat aufgelöst. Verff. fanden die Kathodenausscheidung entsprechend $^1/_5$ Sb, während nach den Versuchen von Borchers[2] das Antimon dreiwerthig ausfällt. Eingehenderes über die Anwendung der Ergebnisse auf die Analyse des Antimons s. Zeitschr. f. Elektroch.[3]

Elektrolyse geschmolzener Salze. — In einem längeren Vortrage: Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze, fasst R. Lorenz[4] die auf diesem Gebiet im Züricher Laboratorium gemachten Erfahrungen zusammen. Da wir über das Wesentlichste bereits bei den einzelnen Arbeiten berichtet haben,[5] muss dieser Hinweis genügen. Der Vortrag ist mit einer Anzahl Abbildungen der bei den Versuchen benutzten Oefen etc. ausgestattet. In einer weiteren Arbeit: Ueber die Elektrolyse geschmolzener Salze,[6] bespricht Lorenz die Depolarisationserscheinungen und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes in geschmolzenen Elektrolyten. S. folgendes Referat.

Dieses wichtige und interessante Gebiet, das Lorenz in der eben erwähnten Arbeit berührt hat, ist in einer ausführlichen Arbeit von A. Helfenstein: Ueber die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, behandelt worden.[7] Die erste Bestätigung seines Gesetzes hat Faraday an geschmolzenen Salzen geliefert. Seitdem waren die Bestimmungen an geschmolzenen Salzen nur gelegentliche (Borchers, Oettel, Lorenz), während an wässerigen Lösungen eingehende und genaue

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **1900**. 827—829
2) Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 335.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 376—377, 487—489.
4) Ib. **7**. 277—286.
5) Jahrb. **6**. 144ff. S. auch diesen Jahrgang weiter unten.
6) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**. 97—110.
7) Ib. **23**. 255—316.

Bestimmungen der Stromausbeute und über die Gründe, durch welche dieselbe beeinflusst werden kann, zu der Gewissheit führten, dass das Faraday'sche Gesetz eine ausnahmslose Gültigkeit und den Rang eines Naturgesetzes besitzt. Wenn auch mit Sicherheit anzunehmen ist, dass die Gültigkeit sich auch auf die geschmolzenen Salze erstreckt, so ist Feststellung der Depolarisation, d. h. der sekundären Ursachen der Verminderung der Ausbeute unter das vom Faraday-schen Gesetz geforderte Maass, von Wichtigkeit. Verf. benutzte als Zellen V-Röhren, die in einem Ofen, dessen Wärme durch Oeffnung einer Schiebethür regulirt werden konnte, auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden. Elektroden waren Kohlen, deren Abstand gemessen wurde; die Kathoden-Kohle stand auf der Biegungsstelle des V-Rohres, um mit dem geschmolzenen Metall in Kontakt zu bleiben. Die Strommenge wurde durch drei hintereinander geschaltete Kupfervoltameter und einen Strommesser ermittelt. — Bleichlorid. Beim Wachsen der Temperatur nimmt die Ausbeute ab. Bei 40 Minuten Elektrolyse mit 2 Amp. und 35 mm Elektrodenabstand ergab sich

t	Ausbeute
540°	96,33
600°	92,93
700°	87,57
800°	65,87
900°	37,99
956 Siedep.	0,0.

Bei höheren Stromdichten steigt die Ausbeute ($t = 600°$, Abstand 35 mm).

i	Ausbeute
0,5	80,05
1,0	87,63
2,0	92,93
3,0	96,7.

Je grösser der Abstand, desto grösser die Ausbeute (600°; 1 Amp.)

Elektrodenentfernung	Ausbeute
2,5	77,5
5,0	79,23
10	81,26
25	85,35
60	87,54.

Weitere Beobachtungen sind: Bei hohen Temperaturen entstehen um die Kathode herum schwarze Nebel von metallischem Blei. Das Metall löst sich also in der Schmelze, bei längerem Warten

wird diese Lösung klar. Das gelöste Metall destillirt von der Oberfläche fort, wird auch zum Theil an der Anode von Chlor oxydirt, so dass von der Kathode zur Anode ein Diffusionsgefälle auftritt, welches Reststrom und Verringerung der Ausbeute veranlasst. Durch Versuche wurden diese Fehlerquellen quantitativ verfolgt. Die Elektrolyse geht also folgendermaassen vor sich: Frisches Bleichlorid ergiebt an der Kathode Blei, an der Anode Chlor. Das Blei löst sich zunächst schnell im Elektrolyten, der Lösungsvorgang verlangsamt sich, bis zwischen dem Lösungsvorgang einerseits und der Verdampfung des Bleies und seiner Oxydation durch das ebenfalls, aber weniger lösliche Chlor ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Mechanische Umrührung durch die Gasentwicklung begünstigt den Reststrom. Bei höherer Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit des Metalles zu, der Verlust steigt. Bei höherer Stromdichte überwiegt die Abscheidung mehr und mehr den Verlust; der Verlust nimmt relativ ab. Bei grösserem Elektrodenabstand wird die Bewegung der Schmelze geringer, und die Diffusion wird erschwert, die Ausbeute nimmt also zu. Diese Fehlerquellen lassen sich nun zum Theil vermeiden. Lässt man das Salz oberhalb der Kathode zufrieren, so kann dort kein Blei mehr fortdestilliren. Arbeitet man dicht oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes, so verringert sich die Löslichkeit des Bleies wie auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Kapselt man die Elektroden in Glasröhren ein, die Löcher für die Stromleitung haben, so wird die mechanische Bewegung der Schmelze auf ein Minimum reduzirt. Mit solcher Versuchsanordnung und schon gebrauchtem, also an Blei gesättigtem Bleichlorid erhielt Verf. bei 520° und 0,5 bis 1 Amp. eine Stromausbeute von 99,98%, d. h. so gut wie völlige Uebereinstimmung mit dem Faraday'schen Gesetz. — Bleibromid. Schmelzpunkt 480; lässt sich bis 382° unterkühlen; Siedepunkt 921. Ausbeute bei 480° und 1 Amp. 99,94%. — Bleijodid. Hier nahm die Ausbeute bei steigender Temperatur zunächst ab (von 430 bis 600°), dann aber wieder zu (600 bis 800°), um schliesslich bis 900° wieder zu fallen. Vielleicht bildet sich PbJ_4, welches bei hohen Temperaturen aber wieder dissociirt. Die Ausbeute war bei 480° und 1 Amp. auf 96,48% zu bringen. — Zinkchlorid. Schmelzpunkt (unscharf) 290°, Siedepunkt 732. Da die Leitfähigkeit gering ist, musste bei höheren Temperaturen (600°) gearbeitet werden. Ausbeute bei 0,5 Amp. 91,88%. Korrektion nach Diffusionsversuchen ergab 99,38%. — Zinnchlorür. Schmelzpunkt 280° (?), Siedepunkt 629°. An der Anode findet Bildung von $SnCl_4$ statt. Ausbeute bei 400° und

1,8 Amp. 98,47 %. — Cadmiumchlorid. Schmelzpunkt 565°, Siedepunkt 964°. Der niedrige Siedepunkt des Metalles (770 bis 780°) bedingt grosse Verluste. Ohne Einkapselung der Elektroden erhielt Verf. keinen Metallregulus, mit Einkapselung aber bis 80 % Ausbeute. — Silberchlorid. Das Metall scheidet sich dendritenförmig ab. Man hatte hier eine zu grosse Ausbeute, weil das Silber wahrscheinlich bei den hohen Temperaturen von dem Porzellan des Elektrolysirgefässes reduzirt wird (?). Auch im Anodenraum fand sich reduzirtes Silber. — Lösungen. LiCl, KCl, NaCl, welche wasserfreies Bleichlorid gelöst enthielten, ergaben eine Ausbeute von 98,33 % an alkalifreiem Blei bei 680° und 1,5 Amp. — Bei Anwendung eines Thondiaphragmas wurden mit Chlorblei ebenfalls gute Ausbeuten erhalten.

F. Quincke hat früher aus Versuchen an geschmolzenen Salzen geschlossen, dass die Verluste dem Faraday'schen Gesetz gegenüber z. Th. dadurch zu Stande kommen könnten, dass aus dem Leiter zweiter Klasse ein solcher erster Klasse wird. In den Versuchen von Helfenstein sieht Quincke[1] eine Bestätigung seiner Auffassungen (Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze). R. Lorenz weist in einer Entgegnung: Zur Elektrolyse geschmolzener Salze[2] diese Interpretation der Helfenstein'schen Versuche mit Recht zurück.

W. Reinders suchte das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride zu bestimmen[3] (Blei und Zink sind beschränkt mischbar, Blei vermag nur 11 % Zn, Zink nur 3 % Pb aufzunehmen). Verf. erwartete, dass die Metalle bei der Elektrolyse in dem Verhältniss ausfallen würden, in welchem sie als Legirung mit dem gemischten Elektrolyten ($ZnCl_2$ und $PbCl_2$) im Gleichgewicht sind. Diese Annahme ist aber von vornherein recht unwahrscheinlich. Abgesehen davon, dass man dies Gleichgewicht chemisch kaum wird bestimmen können, da der Edelgrad der beiden Metalle auch bei diesen hohen Temperaturen recht verschieden sein dürfte, so ist bei der Elektrolyse die Zusammensetzung der geschmolzenen Salzmischung absolut unbekannt. Es wird sich zunächst nur das edlere Metall abscheiden, und die Schmelze in der Nähe der Kathode sehr an Bleisalz verarmen, und es hängt ganz von der Diffusion, die recht schwach sein dürfte, ab, wie schnell solches nachgeliefert wird. Die Kurve des Verf.:

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **24**. 220—221.
2) Ib. **24**. 222—224.
3) Ib. **25**. 126—145.

$PbCl_2$ in der Schmelze	%	69	17	11,5	5	1,0	
Pb im Regulus	%	100	100	99,6	83,0	30,2	1 Amp. 10 Min.
" " "	%	—	—	99,6	77,2	42,7	0,5 Amp. 20 Min.

dürfte also mehr der Verarmung des Elektrolyten an $PbCl_2$, als irgend einem Gleichgewicht Rechnung tragen. — Verf. stellte bei 515° ferner Schüttelversuche an, um die Legirungen zu finden, die mit bestimmten Schmelzmischungen im Gleichgewicht sind. Fast alle Versuche ergaben einen Regulus von 99 bis 100% Blei, also eine Legirung, die dem sehr verschiedenen Edelgrad der Metalle entspricht, d. h. praktisch reines Blei. Nur in einem Falle, wo Zink mit der Mischung geschüttelt wurde, war $PbCl_2$ in merklicher Menge (4%) in der Schmelze geblieben, weil nicht genug Zink vorhanden gewesen war. — Schliesslich wurden noch die Spannungen von Ketten des Typus


$$\text{Pb-Zn-Legirung} \mid PbCl_2 + ZnCl_2 — PbCl_2 \mid Pb$$

gemessen; die Legirung wurde von 0 bis 100% Blei variirt, die Mischung von 0,0 bis 10,3% $PbCl_2$; die E. M. K. fallen von 0,283 bis 0,063. Nach Ansicht des Ref. sind die Messungen nicht zu Schlüssen geeignet, schon allein deswegen, weil wir uns über die Konzentration der für die E. M. K. maassgebenden Ionen ganz im Unklaren befinden.

F. M. Lyte theilt in einer Notiz über geschmolzene Elektrolyte[1] mit, dass er bei Ausarbeitung eines Patentes zur Gewinnung von Blei und Zink aus geschmolzenen Chloriden Aehnliches wie Helfenstein (S. 267) beobachtet habe.

Entladungen. Magnetismus. Gase. Strahlende Energie und chemische Energie.

Entladungen.

Dunkle Entladungen. — Berthelot hat seine Versuche über die chemische Wirkung der Entladungen[2] fortgesetzt.

Zunächst prüfte Berthelot das von Moissan dargestellte Schwefelperfluorid[3] auf seine Beständigkeit, und fand, dass dasselbe durch dunkle Entladungen nicht angegriffen wird.

1) Chem. News. **82**. 271—272.
2) Jahrb. **5**. 203, **6**. 222.
3) Ann. chim. phys. (7) **21**. 205.

In einer weiteren Arbeit: Beobachtungen über die chemische Wirkung des Lichtes verglichen mit den Wirkungen der dunklen elektrischen Entladungen zeigte Berthelot,[1] dass Wasserstoff und Argon unter dem Einfluss des direkten und diffusen Sonnenlichtes nicht von Benzol absorbirt wird, während dies unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladungen geschieht. Auch Schwefelkohlenstoff vermag Argon und Wasserstoff unter dem Einfluss des Sonnenlichtes nicht zu absorbiren. Schwefelkohlenstoff wird aber allein durch direktes, nicht durch diffuses Sonnenlicht verändert, indem aus seinem Dampf durch ersteres ein brauner Niederschlag entsteht. Dunkle Entladungen verwandeln 60% des CS_2 in eine braune Masse, können aber die Absorption des Argons nicht beeinflussen.

In einer weiteren umfangreichen Arbeit: Ueber die Bedingungen, unter denen dunkle elektrische Entladungen chemische Wirkungen ausüben können, giebt Berthelot[2] eine Uebersicht über seine reichen Erfahrungen auf diesem Gebiete. Die Bedingungen, unter denen die durch Elektricität verursachten Reaktionen eintreten, sind entweder künstlich geschaffene, wie die Potentialdifferenzen in einem Ozonapparat, eines Induktoriums, einer Elektrisirmaschine oder einer Batterie, oder natürliche, wie die atmosphärische Elektricität zwischen Erde und Wolken oder zwischen Luftschichten verschiedener Höhe, oder schliesslich Potentialdifferenzen, die durch sehr starkes Temperaturgefälle zu Stande kommen. Bei exothermen Reaktionen braucht die Entladung nur die Reaktion einzuleiten; je nach der Grösse dieser zum Einleiten nötigen Energie sind auch die Spannungsdifferenzen, bei denen verschiedene Reaktionen eintreten, verschieden; hierher gehören die Polymerisation des Acetylens, die Bildung des Wassers, der Salpetersäure, des Ammoniaks etc. aus den Elementen. Bei endothermen Reaktionen müssen natürlich die Entladungen bis zum Schluss der Reaktion fortwährend Energie nachliefern; endotherme, durch Entladungen hervorzurufende Reaktionen sind: Bildung von Ozon, von Acetylen aus anderen Kohlenwasserstoffen, Zersetzung des Wassers, des Ammoniaks, der Kohlensäure, Bildung des Ammoniumnitrits aus Stickstoff und Wasser. — Dass verschiedene Reaktionen zu ihrer Einleitung verschiedener Spannungen bedürfen, kann von Wichtigkeit sein. So bildet sich Ozon schon bei 7 Volt, während die Bildung von Stickoxyden aus Luft erst bei

1) Ann. chim. phys. (7) **19**. 150—154.
2) Comptes redus **131**. 772—781.

viel höherer Spannung eintritt; dieser Umstand ermöglicht überhaupt erst die Darstellung von stickstoffoxydfreiem Ozon. Bei 7 Volt wird ferner Stickstoff durch Kohlenhydrate gebunden und Acetylen polymerisirt. Höherer Spannungen — die durch einen von 10 bis 15 Volt getriebenen Ruhmkorff von 50 cm gelieferten Spannungen genügen — bedarf ausser der Bildung von Stickstoffoxyden auch die von Ammoniak aus den Elementen, ferner die Absonderung von Acetylen und Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und die Zerlegung der Kohlensäure. Für die Bildung des Ammoniumnitrits sind noch höhere Spannungen nöthig, die Zersetzung des Wassers erfolgt erst bei schwachen Funkenentladungen. — Da zwischen zwei Luftschichten, die etwa 1 m voneinander entfernt sind, oft Spannungsdifferenzen von 20 bis 30 Volt auftreten, die bei Regenwetter auf 500 Volt steigen können, so können leicht Ozonbildungen und andere wenig Spannung erfordernde Reaktionen in der Luft stattfinden. Zwischen Bergen, Bäumen und anderen hohen Gegenständen einerseits und den bewegten Luftschichten andererseits werden sehr oft starke dunkle Entladungen enstehen und zur Ozonbildung Anlass geben. Für die Pflanzenphysiologie von Wichtigkeit ist die Bindung von Stickstoff durch Cellulose unter dem Einfluss von Elektricität. Stärkere Entladungen wie St. Elmsfeuer oder gar Blitze können natürlich alle möglichen Reaktionen veranlassen. — Schliesslich treten auch dort Potentialdifferenzen auf, wo stärkere Temperaturgefälle sind, und meint Verf., dass die Bildung von Ozon in der Flamme, von Ozon an der kaltwarmen Röhre (nach Hautefeuille und Troost), die Zersetzung des Wassers an derselben auch auf durch Temperaturdifferenzen hervorgerufene dunkle Entladungen veranlassenden Potentialdifferenzen beruhen könnten.

Die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff hat E. Warburg[1] systematisch untersucht und einige interessante Angaben darüber veröffentlicht. Er beobachtete die Volumänderung des den Spitzenentladungen ausgesetzten Sauerstoffs. Die Reaktion kommt zu einem Gleichgewicht, dem Maximum der Ozonbildung, wo die ozonbildende gleich der ozonzerstörenden Wirkung der Entladungen ist. Da erstere von der Temperatur nahezu unabhängig ist, letztere dagegen durch höhere Temperatur beschleunigt wird, nimmt der maximale Ozongehalt mit wachsender Temperatur ab. Da ferner die negative Spitzenentladung stärker ozonbildend wirkt,

1) Sitzungsber. d. kgl. preuss. Ak. d. Wissensch. Berlin 1900. 712—721. Chem. Centralbl. 1900. II. 416.

als die positive, beide aber gleich stark ozonzerstörend, so liegt das Maximum bei ersterer höher, und zwar etwa dreimal so hoch. Lässt man das Gas durch die Ozonröhren strömen, so steigt, wie Fröhlich beobachtete, das Maximun mit der Bewegungsgeschwindigkeit des Gases, weil das gebildete Ozon der ozonzerstörenden Wirkung der Entladungen schneller entzogen wird.

Die Ozonbildung in der Flamme erklärt P. Villard[1] durch Kathodenstrahlen, die die Flamme auszusenden im Stande ist, wenn sie sich in einem elektrischen Felde befindet. Eine Flamme zwischen zwei Kondensatorplatten von verschiedenem Potential gleicht die Ladung aus, aber nur, wenn sie nicht von einem Drahtnetzkäfig umgeben ist. Auch glühender Platindraht in einem luftverdünnten Raum vermag die Ladungen auszugleichen. Ist der Raum sehr verdünnt, so findet der Ausgleich nur bei sehr hohen Spannungen statt. Verf. nimmt an, dass alle glühenden Körper in Luft Kathodenstrahlen von geringem Gefälle aussenden, und erklärt dadurch eine Anzahl von Erscheinungen, wie Entladung durch Flammen, glühende Körper und Phosphor, Entladung durch ultraviolettes Licht, ferner den Strom zwischen dem positiven Ende eines Glühfadens und einer eingeschmolzenen Elektrode in der Glühlampe, Bildung von Ozon durch die Flamme, sowie durch Radiumstrahlen.

Wie früher berichtet wurde[2], werden gewisse Salze durch Kathodenstrahlen gefärbt. W. B. von Czudnochowski fand, dass sich Flussspat durch Kathodenstrahlen dunkelviolett, fast schwarz färbt und im reflektirten Licht schwachen Bronzeschimmer zeigt. Die blaue Fluorescenz des Flussspats verschwindet dabei nicht.

Lichtbogen. — Wie Bredig[3] gefunden hat, lassen sich ausser durch Reduktion von Metallsalzlösungen, kolloidale Metalllösungen dadurch leicht herstellen, dass man in einer Flüssigkeit zwischen den Metallen einen Lichtbogen überschlagen lässt. Die Metalle werden in so feiner Vertheilung von den Elektroden losgerissen, dass sie mit durch das Filter gehen und die so entstandenen Lösungen sich wochenlang nicht klären. Bredig hat auf diese Weise Blei, Silber, Platin und Gold als kolloidale Lösung erhalten. Durch Reduktion aus Lösungen lassen sich aber naturgemäss nicht kolloidale Lösungen von solchen Metallen gewinnen, die positiver sind als Wasserstoff, während durch das Bredig'sche Verfahren sich auch Cadmium zu

---

1) Comptes rendus **130**. 125—127.
2) Jahrb. **4**. 117 und **5**. 200.
3) Ib. **5**. 178 und 212.

einer tiefbraunen Flüssigkeit zerstäuben lässt, welche unter Luftabschluss haltbar ist, durch Basen, Salze oder Säuren aber schnell coagulirt, in Gegenwart von Sauerstoff unter Ausfällung des Hydroxydes zerstört wird. Eine analoge Lösung von metallischem Zink ist noch weniger haltbar. (Bredig, Ueber kolloidales Cadmium.[1])

Veranlasst durch einige Arbeiten von K. Stoeckl und L. Vanino (Ueber die Natur der sogen. kolloidalen Metalllösungen[2]), die den Nachweis erbrachten, dass es sich hier um heterogene Suspensionen, nicht um einheitliche Lösungen handelte, sowie von Stark: Ueber Pseudofällung und Flockenbildung[3] und Ueber die Coagulation kolloidaler Lösungen[4], der die Abscheidung der gelösten Luft an den Metalltheilchen als Ursache der Sedimentirungserscheinungen anspricht, veröffentlichten G. Bredig und A. Coehn eine Notiz Ueber kolloidale Lösungen[5], in der sie nachweisen, dass die Beobachtungen von Stoeckl und Vanino (mit einer Ausnahme) nicht neu sind, und dass die Theorie von Stark verschiedene Erscheinungen nicht erklärt, mit anderen in direktem Widerspruch steht. Da diese Arbeiten mit der Elektrochemie weniger in Beziehung stehen, ebenso wie die Arbeit von A. Lottermoser (Ueberführung einiger Metalle in den kolloidalen Zustand und Eigenschaften derselben)[6], so müssen wir uns mit einem Hinweis begnügen.

Von ganz besonderem Interesse ist aber die katalytische und fermentative Wirksamkeit der durch Lichtbogen zwischen Platinelektroden unter Natronlauge oder Wasser hergestellten Platinemulsionen, über die G. Bredig in einem Vortrag: Ueber die fermentativen Eigenschaften des Platins und anderer Metalle auf der Naturforscherversammlung zu Aachen berichtete. Schon Berzelius beobachte gewisse Analogieen zwischen der katalysatorischen Wirkung des Platins und den fermentativen Eigenschaften gewisser Enzyme; Schönbein fand, dass Platin ebenso wie die Enzyme Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Bredig fand, dass seine Platinemulsionen ausserordentlich wirksam seien, und prüfte diese Analogieen genauer. Er betont jedoch, dass er nicht etwa eine Wesensgleichheit zwischen der Fermentwirkung und der katalysatorischen Wirkung

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 127—128.
2) Ib. **30**. 98—112.
3) Wied. Ann. **68**. 117—121 (1899).
4) Ib. **68**. 618—619 (1899).
5) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 129—132.
6) Physikal. Zeitschr. **1**. 148—149.

seiner kolloidalen Metalllösungen konstruiren wolle, sondern nur zeigen wolle, wie sich die Metalllösungen wegen ihrer bequemen experimentellen Handhabung vorzüglich als Modelle gebrauchen lassen, um mit ihnen die fermentativen Vorgänge zu studiren. Eine Analogie zwischen kolloidal gelöstem Platin und den Enzymen zeigt sich schon in der Beziehung von Temperatur und Reaktionsbeschleunigung. Gewöhnliche anorganische Katalysatoren, wie H-Ionen bei der Inversion. gehorchen ganz anderen Gesetzen, als jene, diese sind Lösungen, jene Kolloide. An der Fig. 48 kann man den Unterschied am besten erkennen. Bei den todten Katalysatoren steigt die Beschleunigung mit der Temperatur. Bei den Enzymen und kolloidalen Platinlösungen dagegen findet man ein Optimum bei irgend einer Temperatur. Für Platinmohr kann man dies schon an der Knallgaskatalyse sehen, wo bei höherer Temperatur die Wirkung wieder abnimmt. Doch ist

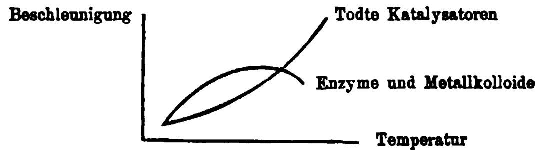


Fig. 48.

bei Enzymen wie auch beim Platin die Temperatur keine bestimmte, sondern hängt von der Geschichte, z. B. von der Vorwärmung des Systems ab.

Noch deutlicher zeigt sich die Analogie in Bezug auf die Wirkung von Giften auf die Enzyme und Platinlösungen. Was für das eine Gift ist, ist es auch für das andere. Z. B. sind Blausäure, Jodcyan, Jod, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Sublimat für beide gleich starke Gifte, sie tödten die beschleunigende Wirkung schnell ab. Von gewissen Giften, z. B. Blausäure (langsam) und Kohlenoxyd (schnell) erholen sich die Enzyme mit der Zeit, dasselbe thut kolloidales Platin. Für viele andere weniger starke Gifte fand sich der Giftigkeitsgrad in gleicher relativer Grössenordnung bei beiden. Ausnahmen sind nur chlorsaures Kali und Natriumthiosulfat (giftig für organische Fermente, nicht für Platin); umgekehrt sind alle S-abspaltenden Verbindungen nur giftig für Platin. Kaliumchlorat wurde deshalb genauer untersucht, und zeigte es sich, dass es die Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Wirkung der Blutkörperchen nicht aufhebt, so dass auch hier die Analogie gerettet scheint.

Ein Theil dieser Befunde nebst verschiedenen andern wurde in

einer Arbeit von G. Bredig und R. Müller von Berneck (Ueber anorganische Fermente; I. über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds[1]) ausführlich mitgetheilt. Verf. fassen ihre Resultate folgendermaassen zusammen. Es wurde an einer Reihe von Reaktionen gezeigt, dass die Kontaktwirkung der Metalle häufig dieselbe ist, wie die der organischen Fermente. Die Bredig'sche Platinflüssigkeit wirkt bei einer Reihe von Reaktionen wie Platinmohr und wie organische Fermente und hat den Vortheil, die Menge des Platins dosiren und äusserst fein verdünnen zu lassen. Es wurde daher zum ersten Mal die Platinkatalyse quantitativ mit den Methoden der chemischen Kinetik messbar und man erhält in Parallelversuchen gleiche Resultate bei der Zersetzung des H_2O_2, die nach Schönbein das Urbild aller Gährungen und auch allen organischen Fermenten eigenthümlich ist.

Es wurde festgestellt, dass das Platin noch in einer Verdünnung von 1 Pt (in Gramm-Atomen) in ungefähr 70 Mill. Litern die H_2O_2-Zersetzung merklich beschleunigen kann, ebenso wurde festgestellt, dass in alkalischen Systemen noch 1 Mol MnO_2 in ungefähr zehn Millionen, Co_2O_3 in zwei Millionen, CuO_2 in einer Million und PbO_2 in 1000 Litern Wasser merklich das H_2O_2 katalysirt, nicht merklich aber $Fe(HO)_3$. In saurer Lösung ist die Wirkung der genannten Stoffe viel kleiner, am stärksten wirkt hier aber Eisen, dann folgt Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Blei. Kolloidales Eisenoxydhydrat wirkt viel langsamer als ein Zusatz der gleichen Menge neutralen Ferrosulfats, wobei wahrscheinlich basisches Ferrisulfat sich abscheidet. Der Säureüberschuss hat grossen Einfluss, wahrscheinlich wegen Aenderung der Hydrolyse.

Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysirenden Platins erwies sich die H_2O_2-Zersetzung in neutraler und saurer Lösung nach ihrer quantitativ bestimmten Geschwindigkeitsgleichung als eine monomolekulare Reaktion. Es wurde gezeigt, dass in alkalischer Lösung das H_2O_2 kein einheitlicher Stoff mehr ist, so sind vorläufig die Gleichungen der chemischen Kinetik auf H_2O_2 in alkalischer Lösung nicht anwendbar, bis die Isotherme der Hydrolyse für H_2O_2-Salze bekannt ist. Die charakteristische Kurve mit Maximum, welche Jakobson bei Katalyse des alkalischen H_2O_2 durch organische Fermente und O. Sullivan und Tompson für das Invertin mit Rohrzucker und Säure gefunden hatten, wurde auch für das Platin wiedergefunden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. Jubelband **31**. 258—353. (1899).

Die Analogie der Platinflüssigkeit zu den organischen Fermentlösungen besteht auch darin, dass sie freiwillig langsam, rascher bei gewissen Zusätzen und beim Erwärmen ihren Zustand und damit ihre katalytische Wirksamkeit ändert. Eine bestimmte Ordnung der katalysierten Reaktion konnte beim Platin aber deshalb gefunden werden, weil diese Zustandsänderung des Platins zum Unterschied von den organischen Fermenten meist viel langsamer verläuft, als die eigentliche katalysirte Reaktion, die H_2O_2-Zersetzung. Da ferner auch die Reaktionsprodukte hier keinen merklichen lähmenden Einfluss haben, so trat bei der H_2O_2-Katalyse nicht das bekannte falsche Gleichgewicht, die von der Fermentmenge etc. abhängige Grenze der Reaktion auf, wie sie den meisten organischen viel empfindlicheren Fermenten charakteristisch ist. Doch konnten auch bei der anorganischen Kontaktwirkung solche Fälle falschen Gleichgewichts und andererseits auch bei den organischen Fermenten Fälle echten umkehrbaren Gleichgewichts festgestellt werden.

Durch Elektrolyte wird der kolloidale Zustand und damit auch die Aktivität der Platinflüssigkeit beeinflusst, was ebenfalls für organische Fermente zutrifft. Diese Beinflussung ist häufig eine zeitliche und messbar langsam sich vollendende.

Die Katalyse nimmt mit der Konzentration des Platins schnell zu, und zwar nicht proportinal derselben. Bei Verdünnung mit reinem Wasser erhielten Verff. für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Platinkonzentration. Die Funktion erinnert lebhaft an die Formel von Ikeda für die Desinfektionsversuche von Paul und Kronig. Die Exponentialformel wird aus naheliegenden obengenannten Gründen ungültig bei Elektrolytzusatz. Solange die freiwillige Zustandsänderung des Platins während der Katalyse relativ langsam im Verhältniss zu dieser verläuft, gilt für die Temperaturfunktion der katalysirten Geschwindigkeit die Gleichung von Arrhenius. Indessen wurde gezeigt, dass das Platin namentlich in Gegenwart von Elektrolyten bei höherer Temperatur seine Wirksamkeit erheblich und merklich schnell verändern kann, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass man bei höherer Temperatur nach genügend langer Vorwärmung ein ähnliches Temperaturoptimum der Katalyse erhält, wie es für organische Fermentlösungen charakteristisch ist.

Das Licht hat keinen erheblichen Einfluss auf die Platinkatalyse des H_2O_2, doch giebt es nach Kistiakowsky andere Umstände, unter denen H_2O_2 höchst empfindlich ist.

Ganz besonders auffallend ist die Analogie der Platinflüssigkeit zu den Fermenten und dem Blute bezüglich ihrer Eigenschaft, durch

geringe Spuren gewisser Gifte inaktivirt zu werden; $^1/_{1000000}$ Mol HCN im Liter wirkt bereits merklich verzögernd, nicht viel weniger H_2S und sehr stark auch Quecksilberchlorid. Bei der Wirkung der Blausäure auf Platin wurden dieselben „Erholungserscheinungen" beobachtet, wie bei den organischen Fermenten. Manche Stoffe aber, welche auf gewisse organische Fermente giftig wirken, schädigen das Platin nicht erheblich und umgekehrt. Man wird überhaupt gut thun, die Analogie nicht allzu weit zu treiben, obwohl sie häufig ganz erstaunlich gross ist.

Die Theorie von Gerney, dass das Platin nur ebenso auf H_2O_2 wirke wie lufthaltige Körper auf übersättigte Gaslösungen konnte nicht bestätigt werden, auch der kolloidale Zustand und Krümmung der Oberfläche (Spring) allein scheint nicht die Katalyse zu bedingen. Platinchlorwasserstoff wirkt im Verhältniss zur Bredig'schen Platinflüssigkeit nicht merklich katalytisch auf H_2O_2.

Zum Schluss wird eine Uebersicht über die vorhandenen Theorien der Katalyse gegeben.

Chemische und elektrochemische Wirkungen des Magnetismus.

Wie wir Jahrb. 5. 213 berichteten, hat E. Jahr gefunden, dass der Magnetismus chemische Wirkungen auf eine photographische Trockenplatte auszuüben vermag. In einer neuen Arbeit: Ueber die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stroms und des Magnetismus auf Bromsilbergelatinetrockenplatten[1] hat E. Jahr das magnetische Feld eines vom Strom durchflossenen Kupferdrahtes zu derartigen Versuchen benutzt. Der blanke Kupferdraht wurde zunächst auf die Lichtseite der trockenen Platte gelegt, hatte aber keine Wirkung. Als aber auf die lichtempfindliche Schicht Entwicklungsflüssigkeit (2 Theile Pyrogallol, 15 Theile $Na_2S_2O_3$, 6 Theile KCO_3 und 500 Theile H_2O) gegossen wurde, und der Draht auf die Glasseite gehalten wurde, zeigte sich nach dem Fixiren eine deutliche Einwirkung des Stromes. Auch Platten, die in einer Entwicklungsflüssigkeit zwischen zwei Elektroden aufgebaut wurden, ohne sie aber zu berühren, zeigten deutliche Aenderungen.

Nach P. Janet[2] ist die Verbindungswärme des Eisens im magnetischen Felde kleiner als ausserhalb desselben. A. de Hemp-

---

1) Elektrochem. Zeitschr. 5. 197—199.

2) Journ. de phys. (2) 6. 286.

tinne berechnete in einer Arbeit: **Beeinflusst der Magnetismus chemische Reaktionen?**[1], dass die Reaktion



$$Fe + 2\,HClaq = FeCl_2 aq. + 2\,H + 21\,300 \text{ Kal.}$$

beeinflusst von einem magnetischen Feld von 10000 Einheiten eine um 283 Kal. niedrigere Wärmetönung haben muss, als ohne Magnetismus. A. Bucherer[2] hat Ketten aus zwei Eisenelektroden in derselben Lösung gemessen, von denen die eine magnetisirt war, die andere nicht, hat aber unsichere und sehr kleine Werthe gefunden, so dass man schliessen muss, dass der Einfluss des Magnetismus auf das Gleichgewicht, wenn auch vorhanden, zu klein ist, als dass er durch den Versuch gezeigt werden könnte. Genau so verhält es sich mit dem Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeiten. Verf. untersuchte ohne Erfolg die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auf die Verseifung von Methylacetat und auf die Zuckerinversion, die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Salzsäure und die Vereinigung von Chlorknallgas innerhalb und ausserhalb des magnetischen Feldes. Die Versuchsfehler waren überall zu gross, um etwaige Verschiedenheiten erkennen zu können.

Sehr interessant sind einige Versuche von O. Urbasch: **Beiträge zur Theorie der Rotation von Elektrolyten durch magnetische Felder**[3] und **Beeinflussung der Ionen durch den Magnetismus.**[4] Verf. brachte in die Schale *S* (Fig. 49), die auf einem Pol eines Magneten *M* stand, eine Flüssigkeit, in welche der mit einem Messinghut umgebene andere Pol *K* eintauchte, und liess Strom durch den Elektrolyten fliessen. Der Elektrolyt begann sehr bald sich zu drehen, mit einer Geschwindigkeit und in einer Richtung, die von dem hindurchgesandten Strom und der Stärke und Richtung des Magnetfeldes abhängig war. Da die Schale aus Blei, die andere Elektrode aus Messing bestand, so ging auch durch die Zelle bei Kurzschluss ein von ihr selbst gelieferter Strom. Trotzdem er nur 0,001 Amp. betrug, veranlasste er dennoch Rotation. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit, mit der ein magnetisches Feld auf Ströme in Flüssigkeiten reagirt, gab Veranlassung zu Untersuchungen, ob auch Ströme, die etwa bei chemischen Prozessen auftreten, durch Drehung der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden könnten. In die Bleischale wurde Salpetersäure gegossen, und es

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 669—682, Bull. roy. Acad. Belg. **1900**. 521—542.

2) Jahrb. **3**. 28.

3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 114—117.

4) Diss. Giessen 1900; vergl. Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 527—530 (1901).

fand während der Auflösung des Bleies im magnetischen Kraftfluss eine Rotation statt; dass dieselbe nicht zufällig war, ging daraus hervor, dass bei Umkehrung der Richtung des Magnetfeldes auch eine Umkehrung der Rotationsrichtung eintrat. Zur besseren Sichtbarmachung war Bärlappsamen auf die Flüssigkeit gestreut. Auflösung von Ag, Cu, Ni, Al, Fe, Pb, Sn, Mg, Hg und Zn, die nach Maassgabe ihrer Löslichkeit mit HCl, HNO_3, H_2SO_4 und NaOH

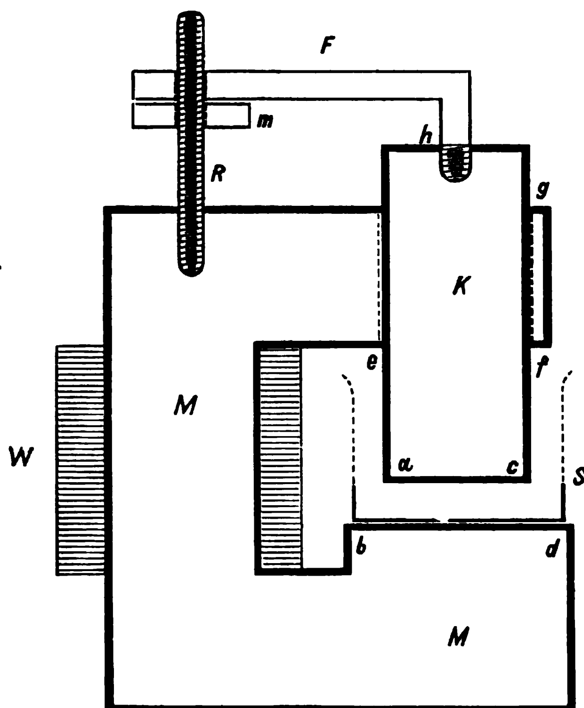


Fig. 49.

behandelt wurden, veranlassten ebenfalls eine Bewegung der Reaktionsflüssigkeit, und zwar zeigten sich gewöhnlich entgegengesetzte Rotationen, die auf bestimmte Bezirke in der Flüssigkeit angewiesen waren. Wurde der Elektromagnet ummagnetisirt, so kehrte sich jede Drehung um.

An die Auflösung schloss sich die Fällung der Metalle aus ihren Salzen durch andere. Es wurden gefällt mit Zink in Scheibchenform: Cu aus $CuSO_4$, $CuCl_2$ und $Cu(NO_3)_2$; Co aus $Co(NO_3)_2$; Hg aus $HgCl_2$; Fe aus $FeSO_4$; Ag aus $AgNO_3$; ferner mit Al und Fe: Cu aus $CuSO_4$. Bei diesen Experimenten war eine besonders lebhafte Drehung zu bemerken, und die Umfangsgeschwindigkeit der

Metallsalzlösung betrug in manchen Fällen mehrere Centimeter in der Sekunde. Auch hier wurden zwei entgegengesetzte Strömungen, eine am Rand, die andere in der Mitte des Scheibchens beobachtet. Dass immer zwei entgegengesetzte Strömungen gleichzeitig auftraten, machte den Gedanken wahrscheinlich, dass die Rotationsrichtung der Flüssigkeit abhängig sei von der Richtung, in der das Ion in Lösung gehe, beziehungsweise gefällt werde. Diese Vermuthung wurde mit Hülfe eines Zinkringes geprüft, der in ein Glasschälchen in einer Weise gelegt wurde, dass ein ringförmiger äusserer und ein cylindrischer innerer Raum entstand, und damit keine Verbindung zwischen diesen beiden Räumen bestehe, wurde der Boden des Schälchens mit einer Wachsschicht überzogen. Als nun durch Eingiessen von H_2SO_4 oder $CuSO_4$ in die beiden getrennten Abtheilungen ein Auflösen des Zinkes, beziehungsweise eine Fällung des Kupfers verursacht wurde, ergab sich im cylindrischen Innenraum eine Drehung in dem einen, im ringförmigen Aussenraum eine Drehung im entgegengesetzten Sinn. Auch hier wurden durch Ummagnetisirung die beiden Rotationsrichtungen geändert, und der Versuch ergab also die Abhängigkeit der Drehungsrichtung von der Reaktionsrichtung. Das Feld war kegelförmig, die Kraftlinien hatten also eine Komponente wagerecht, und eine senkrecht zu den Polflächen. Bei einigen Versuchen fiel es auf, dass die Drehung langsamer wurde, aufhörte, um nach einigen Augenblicken im entgegengesetzten Sinne wieder zu beginnen, z. B. bei der Auflösung des Zinks in H_2SO_4 und der Fällung von Ag durch Zn aus $AgNO_3$. Es zeigte sich, dass bei der Zinkauflösung in HCl, HBr, HNO_3 und H_2SO_4 die Rotation Null wurde, wenn die Säure 0,3 normal war.

Die Grössenordnung der Drehung war bei der Cu-Fällung bei 25° etwa 4,7, bei 38° etwa 5,2 cm/sek. Das Kraftlinienfeld betrug 10000 Einheiten; mit der Intensität desselben wuchs die Geschwindigkeit.

Es ist wohl sicher, dass die Wirkung der chemischen Reaktionen darauf beruht, dass durch sie eine geordnete Bewegung der Ionen hervorgebracht wird. Eine solche lässt sich aber auch herstellen, wenn man eine Diffusion im Elektrolyten veranlasst, d. h. verschieden konzentrirte Lösungen nebeneinander bringt. Das Feld des oben beschriebenen Elektromagneten eignet sich zum Nachweise dieser Ionenbewegung, wenn die beiden übereinandergeschichteten Salzlösungen im Becherglase *S* (Fig. 49) in der aus dieser Zeichnung ersichtlichen Weise in seine Kraftlinien gebracht werden; denn der Kraftfluss liefert nach allen Richtungen eine horizontale Komponente,

die auf die Bewegung der Ionen normal ist. Ein Versuch mit konzentrirter und verdünnter H_2SO_4 ergab Drehung der Flüssigkeit, die sich bei der Ummagnetisirung umkehrte. Die Winkelgeschwindigkeit der Rotation war am Rande geringer als gegen den Mittelpunkt des Becherglases. Der Drehungssinn ergab sich wie folgt: War z. B. *K* in Fig. 49 der Nordpol, so rotirte die Flüssigkeit von oben gesehen im Sinn des Uhrzeigers, also in einer Weise, wie wenn ein Strom aus der verdünnten in die konzentrirte Säure fliessen würde. Der H_2SO_4 analog verhielten sich HNO_3 und HCl. Auch bei der Uebereinanderschichtung von verschiedenen Elektrolyten drehte sich die Flüssigkeit; es kommt jedoch bei diesem Experimente der Umstand hinzu, dass man durch Konzentrationsänderung einer der Salzlösungen in vielen Fällen die Rotationsrichtung umkehren kann. Wurde z. B. auf H_2SO_4 von mittlerer Konzentration verdünnte HCl geschichtet, so ergab sich eine Drehung in einem bestimmten Sinn; der Drehungssinn änderte sich sofort, wenn an Stelle verdünnter HCl konzentrirte aufgeschichtet wurde. Ausser an den angeführten Beispielen wurde die Drehung in beiderlei Sinn bei $CuCl_2$ und HCl festgestellt.

Die Empfindlichkeit der Versuche ist eine bedeutende; wenn man einen Tropfen einer Säure zu einer grossen Menge Wasser giebt und damit ein einseitig paraffinirtes Zinkscheibchen behandelt, beobachtet man noch eine deutliche Drehung. — Bei Metallfällungen ergaben sich Umfangsgeschwindigkeiten bis zu 10 cm/sek, bei Berührung zweier Elektrolyte bis zu 0,5 cm/sek. Man kann offenbar diese Geschwindigkeiten durch Anwendung stärkerer Magnetfelder leicht auf den sechsfachen Betrag erhöhen. Alle hier angeführten Versuche und Ueberlegungen stützen sich auf die Thatsache, dass man die geordnete Bewegung der elektrisch geladenen Atome und Atomgruppen unter geeigneten Bedingungen nachweisen kann. Ueber die Art und Weise, wie bei der Berührung von verschieden konzentrirten Elektrolyten die Drehung der Flüssigkeit zu Stande kommt, hat Drude in einer mündlichen Mittheilung folgende Ansicht ausgesprochen: „Die bereits mit ‚gleicher Geschwindigkeit' diffundirenden Ionen würden im magnetischen Feld je nach ihrer Ladung im einen oder im andern Sinn abgelenkt; ‚das Ion mit grösserer Reibung nähme den Isolator mit und bestimmte daher die Rotationsrichtung'. Diese Anschauung stimmt mit dem bei Säuren beobachteten Drehungssinn. Verfs. Ansicht über die Drehung der Elektrolyte bei Berührung und auch bei der Auflösung und Fällung von Metallen, besteht darin, dass nur die Bewegungszustände der Ionen an den Grenzflächen die Rotation verursachen, da sie nach der Nernst'schen Auffassung die

Ursache einer entstehenden ‚elektromotorischen Kraft' sind. Man kann auf diese Weise die Wendepunkte erklären, aber es ist schwer zu verstehen, wie bei der Berührung von zwei verschiedenen Elektrolyten die angegebene Drehungsrichtung zu erklären wäre. Sicher ist, dass bei dem qualitativen und quantitativen Ausbau der Versuche sich Gleichungen ergeben werden, in welchen die Lösungstension und und die Wanderungsgschwindigkeit der Ionen enthalten sind, dass man daher auf diese Weise zu neuen Bestimmungsmethoden für die genannten Grössen gelangen wird."

Gase.

Drei wichtige Arbeiten von J. S. Townsend: Ueber die Diffusion der Ionen durch Gase sind aus dem vorigen Jahre nachzuholen. In der ersten[1] leitete Verf. die durch Röntgenstrahlen leitend gemachten Gase durch ein Metallrohr, so dass sie durch Abgabe der Ionen an die Wände desselben die Hälfte ihrer Leitfähigkeit verloren. Die Zahl der abgegebenen Ionen hängt von der Diffussionskonstanten D derselben, ihrer Zahl N im cbcm bei 760 mm und 15°, ihrer Ladung e, ihrem Partialdruck, den elektrischen Kräften in einem Punkt, ihrer Geschwindigkeit u für das Potentialgefälle 1 Volt/1 cm, den Dimensionen der Rohre, der Geschwindigkeit des Gases im Rohre ab. Verf. bestimmte die verschiedenen Grössen der Gleichung, die den Zusammenhang dieser Faktoren darstellt, und fand für die Diffussionskoeffizienten der positiven und negativen Ionen, D_+ und D_-

		D_+	D_-	D_+/D_-
Luft	trocken	0,0274	0,042	1,54
"	feucht	0,032	0,035	1,09
O_2	trocken	0,025	0,0395	1,58
"	feucht	0,0288	0,0358	1,24
CO_2	trocken	0,026	0,0245	1,13
"	feucht	0,0245	0,0255	1,04
H_2	trocken	0,123	0,190	1,54
"	feucht	0,128	0,142	1,11.

Die Elektricitätsmenge, die sich im cm³ befindet, Ne, berechnet sich aus der Formel

$$Ne = 3 \times 10^8 \cdot \frac{u}{D}$$

für Luft $= 1,35 \times 10^{10}$, für $CO_2 = 1,3 \times 10^{10}$, für $O_2 = 1,25 \times 10^{10}$ und für $H_2 = 1,00 \times 10^{10}$. NE für elektrolytische Ladung ist aber

1) Proc. Roy. Soc. Lond. **65**. S. 192—196 (1899).

$1{,}22 \times 10^{10}$, so dass, da N eine Konstante ist, die Ladungen der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen in allen vier Gasen gleich und gleich der Ladung eines Wasserstoffions bei der Elektrolyse sind. Da nach Thomson (S. 286) $e = 6 \times 10^{-10}$ ist, so folgt $N = 2 \times 10^{19}$ und das Gewicht eines H_2-Moleküls $4{,}5 \times 10^{-24}$. Wenn $e_+ = e_-$ ist, so müsste $D_+ : D_- = u : v$ sein, was aber nicht exakt erfüllt ist (vergl. S. 288).

In der zweiten Arbeit zieht Townsend[1] noch einige Folgerungen aus diesen Versuchen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen ist erheblich geringer als die der Gase. Zur Erklärung dieser Thatsache werden zwei Annahmen gegenübergestellt, aus denen der Radius der Ionen berechnet wird, und zwar ergiebt sich nach der einen Annahme der Radius des Ions im Wasserstoff zu $8{,}2 \times 10^{-8}$, im Sauerstoff zu $9{,}2 \times 10^{-8}$, nach der anderen $\sqrt{2}$ mal so gross. Aus Betrachtungen über die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen (für Luft, O_2, CO_2 gleich, für H_2 15 %₀ kleiner) berechnet Verf. den Abstand, auf den sich die beiden Ionen nähern müssen, um sich wieder zu vereinigen, zu $0{,}3 \times 10^{-5}$. In diesem Abstand entspricht die Anziehung derselben einem Potentialgefälle von 16200 Volt/cm, und die Anziehungsgeschwindigkeit 2×10^4 cm/sek.

Nach allem ist anzunehmen, dass die Ionen in Gasen die nämliche Ladung tragen wie die Wasserstoffionen im Elektrolyten, wie in der dritten Arbeit[2] betont wird.

J. J. Thomson hat eine Reihe Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Masse m der Ionen in leitenden Gasen, und ihrem Verhältniss zu der Ladung e beschäftigen. In der ersten Arbeit: Ueber die Massen der Ionen bei niedrigen Drucken[3] weist er darauf hin, dass das Verhältniss m/e aus den Geschwindigkeitsmessungen der geladenen Teilchen im elektrischen Felde und aus der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen sich etwa 1000 mal so klein berechnet, als aus elektrolytischen Erscheinungen. Er stellt die Frage, ob die Atome eine grössere Ladung tragen, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, oder ob sich von den Atomen kleine negativ geladene Teilchen loslösen können, und auf dem Rest eine positive Ladung zurücklassen. Er schliesst aus Ueberlegungen und Versuchen, dass letzteres der Fall ist. Dem Verf. in den Einzelheiten seiner interessanten Entwicklungen zu folgen, würde über den Rahmen dieses

1) Philos. Transact. **193**. 129—158.
2) Physik. Zeitschr **1**. 313—316.
3) Philos. Mag. **48**. 547—567 (1899).

Jahrbuches hinausgehen. Erwähnt sei, dass er ein Atom aus einer grossen Anzahl kleiner Theile, „Korpuskeln", zusammengesetzt denkt, so dass es eine negativ geladene Korpuskel abgeben kann und positiv geladen zurückbleibt; durch diese positive Ladung wird Abgabe weiterer Korpuskeln erschwert; die losgelösten Theile sind unabhängig von der Natur des Gases und der Art der Ionisirung, und bilden eine fundamentale Grösse in der Elektricität, ihre Masse berechnet Verf. zu 3×20^{-26} gr. Die Grösse e/m ist für negative Ladungen unabhängig von der Natur des Gases und ergiebt sich nach verschiedenen Methoden zu 7,3 resp. $8{,}7 \times 10^6$, für positive ändert sie sich mit der Natur des Gases und entspricht i. A. den aus der Elektrolyse berechneten Werthen. e ergiebt sich zu $6{,}8 \times 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten, derselbe Werth, der bei der Ionisirung durch Röntgenstrahlen gefunden ist.

In einer weiteren Arbeit: Die Entstehung der Ionen bei der Entladung von Elektricität durch Gase[1] nimmt J. J. Thomson an, dass in einem Gase immer negativ geladene Korpuskeln frei vorhanden sind, die durch Einwirkung eines elektrischen Feldes kinetische Energie bekommen, und durch ihr Anprallen an Gasmoleküle weitere Ionisation derselben veranlassen, wodurch die Leitfähigkeit steigt. Die Steigerung der Leitfähigkeit veranlasst aber eine Abschwächung des elektrischen Feldes, so dass man schliesslich auf einen Punkt kommt, wo die Ionisation nicht weiter fortschreitet, sondern jedes Ion nur ein Ion erzeugt. Dieser Gedanke wird weiter durchgeführt.

In einer dritten Arbeit: Einige Anschauungen über die Rolle der Korpuskeln bei physikalischen Erscheinungen[2] leitet J. J. Thomson eine Gleichung zwischen Anzahl der Korpuskeln in der Volumeneinheit, Beweglichkeit, freier Weglänge und der durch die Dissociation in der Zeiteinheit gebildeten Anzahl Korpuskeln ab und wendet seine Spekulationen auf Thomsoneffekt, Halleffekt, thermische Leitfähigkeit an. Je besser ein Stoff leitet, um so mehr Korpuskeln enthält er.

J. S. Townsend schliesst sich in einer Notiz über die in Gasen durch die Bewegung negativ geladener Ionen erzeugte Leitfähigkeit[3] der Ansicht von J. J. Thomson an, dass die durch Röntgenstrahlen in Bewegung gebrachten Ionen im Stande sind, neue Ionen zu erzeugen, und stellt Berechnungen darüber an. Durch Versuche kommt

1) Philos. Mag. **56**. 278—283.
2) Nature **62**. 31—32.
3) Ib. **62**. 349—341.

er zu dem Ergebnis, dass es die negativen Ionen sind, die das Weiterumsichgreifen der Ionisation veranlassen.

J. Starck (Ueber das Zustandekommen der unipolaren Entladung an glühenden Körpern[1]) weist darauf hin, das diese Eigenschaft bewegter Ionen, neue Ionen zu erzeugen, der Grund der Eigenschaft der Kathoden- und Kanalstrahlen sein dürfte, Gase leitend zu machen. Er nimmt an, dass die negativen Ionen stärker ionisierend wirken können, als die positiven. Er sucht auf Grund dieser Annahmen die unipolare Entladung an glühenden Körpern zu erklären.

E. Rutherford und R. K. Mac Clung berechnen in einer Notiz: Ueber die Energie der Becquerel- und Röntgenstrahlen und die zur Erzeugung von Ionen in Gasen nöthige Energie,[2] dass für die Erzeugung eines Ions $1{,}9 \times 10^{-10}$ Erg. nöthig sind, also viel grösser als die zur Wasserzersetzung nöthige Energie.

J. C. Mac Lennan zeigt in einer Arbeit: Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt werden,[3] dass sich alle diesbezüglichen Erscheinungen erklären lassen, wenn man annimmt, dass in den Gasen +- und —Ionen entstehen, die durch die elektrische Kraft bewegt werden. Negativ geladene Leiter werden durch die Strahlen bis zu einer von den äusseren Umständen abhängigen Spannung entladen, bei Atmosphärendruck z. B. bis 0,25 Volt; dort scheint dann ein Gleichgewicht einzutreten, indem ebenso viel Elektricität durch die Kathodenstrahlen zugeführt, wie durch Konvektion abgegeben wird. Diesen negativen Werth nehmen auch ursprünglich neutrale Leiter an, sowie positive Leiter, nachdem die positive Ladung erst vollständig zerstört ist. Die Gase Luft, H_2, CO_2, O_2, N_2 werden durch Strahlung gleicher Intensität bei gleicher Dichte gleich ionisirt. Die Ionisation ist dem Druck proportional.

A. Hagenbach[4] hat die elektrolytische Leitung von Gasen in der Nähe des kritischen Punktes gemessen, indem er Jod- oder Bromnatrium in schwefliger Säure löste, die Lösung in ein mit Elektroden versehenes Glasrohr einschmolz und bis zum Verschwinden des Meniskus erwärmte. Befinden sich die Elektroden in der Flüssigkeit, so steigt der Widerstand bis zum kritischen Punkt beschleunigt mit der Temperatur, von da ab steigt er verlangsamt. Befinden sich die Elektroden aber von Anfang an im Gasraum, so ist der Wider-

1) Physik. Zeitschr. 2. 17—18.
2) Ib. 2. 53—55.
3) Proc. Roy. Soc. Lond. 66. 375—379.
4) Physik. Zeitschr. 1. 481—483.

stand bis zum kritischen Punkt unendlich; kurz bevor der Punkt erreicht ist, fängt das Gas an zu leiten, erreicht beim kritischen Punkt das Maximum der Leitfähigkeit und verhält sich bei weiter wachsender Temperatur wieder wie vorher. Dass die Leitfähigkeit des Gases eine elektrolytische ist, ergiebt sich weiter daraus, dass Verf. beim kritischen Punkt Polarisation nachweisen konnte.

Die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen[1] hat J. Zeleny gesondert für +- und —Ionen gemessen, während Rutherford die Summe der Geschwindigkeiten der +-(u) und —Ionen (v) bestimmte. v und u sind in Volt/cm gegeben; um die Werthe in elektrostatischen Einheiten/cm zu erhalten, sind sie mit 300 zu multipliziren, wie in folgender Tabelle geschehen ist.

		$300\,u$	$300\,v$	$\frac{u}{v}$	Temperatur
Luft	trocken	408	561	1,375	13,5
„	feucht	411	453	1,100	14
O_2	trocken	408	540	1,32	17
O_2	feucht	387	456	1,18	16
CO_2	trocken	228	243	1,07	17,5
CO_2	feucht	246	225	0,915	17
H_2	trocken	2010	2385	1,19	20
H_2	feucht	1590	1680	1,05	20

Man sieht, dass die Geschwindigkeit des negativen Ions immer grösser ist, als die des positiven, abgesehen von feuchter Kohlensäure. Die für die feuchten Gase O_2, H_2, Luft erhaltenen Werthe deuten darauf hin, dass vielleicht die von den Ionen mitgeführten +- oder —Ladungen gleich sind, gleich auch für verschiedene Gase und gleich der des. Wasserstoffions bei der Elektrolyse (vergl. S. 285).

A. P. Chattock bestimmte in einer Notiz Ueber die Gesetze und Massen der Ionen im elektrischen Winde[2] die Geschwindigkeit der negativen und positiven Ionen u und v zu $u = 412$ cm/sek., $v = 540$ cm/sek., also $u + v = 952$ (Rutherford fand 960) und $\frac{v}{u} = 1{,}31$ (nach Zeleny 1,35). Zur Bestimmung benutzte er den Druck eines von einer Spitze ausgehenden elektrischen Windes auf eine Platte, der in einem sehr empfindlichen Manometer gemessen wurde.

G. Schwalbe fand (Ueber die experimentelle Grundlage der Exnerschen Theorie der Luftelektricität)[3], dass elektrisch

1) Proc. Roy. Soc. Lond. **66**. 238—241.
2) Phil. Mag. (5) **48**. 401—420.
1) (Wied.) Ann. d. Phys. **1**. 294—298.

geladene Flüssigkeiten beim Verdampfen ihre Ladung nicht verlieren, also die Dämpfe nicht als Elektricitätsträger angesehen werden können. Sein Resultat steht im Gegensatz zu Versuchen von H. Pellat.[1] W. Craig Henderson[2] bestätigte mit einer Methode, die Verluste von $1{,}06 \times 10^{-6}$ elektrostatischen Einheiten pro Sek. noch zu messen gestattete, den Befund von Schwalbe, ebenso A. Pochettino und A. Sella.[3]

A. Batelli und E. Stefanini schliessen aus den Versuchen einer Arbeit: Ueber die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und über die elektrolytische Leitfähigkeit der Gase,[4] dass bei Entladungen eine Bewegung elektrisirter Theile stattfinden müsse, da die für die Entladung gefundenen Geschwindigkeiten vom Gasdruck abhängen. Ausserdem müssen Aethervorgänge stattfinden, was aus Ablenkungsversuchen im elektrischen oder magnetischen Felde hervorgeht. Die Gase werden bei der Entladung chemisch verändert, indem sie in Ionen zerfallen, die die Kathoden- und Anodenstrahlen bilden. Ueber die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes auf diese Ionen kündigen Verff. eine weitere Untersuchung an.

In einem Entladungsrohr ist die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einer ausserhalb des kathodischen Glimmlichtes liegenden Metallspitze für jedes Gas eine Konstante, unabhängig vom Druck und der Stromstärke. R. J. Strutt[5] maass dies „Kathodengefälle" K in Argon und Helium. Vorversuche ergaben in Wasserstoff $K = 298$ Volt (Warburg fand 300). Für Helium ist $K = 226$, erhöht sich aber durch Verunreinigung mit Stickstoff über den Werth für Stickstoff, der 230 ist. Bei den Versuchen mit Argon mussten statt der Spitzen Platinplatten der Kathode gegenübergestellt werden, weil das positive Licht das negative umfluthet und keinen dunklen Raum lässt. Das Kathodengefälle beträgt mit Platinelektrode 167, an Aluminiumelektroden 100. Aehnliches ist nach Warburg auch bei Wasserstoff der Fall, hier beträgt es an Kupfer, Zink, Eisen und Platin gleichmässig 300 Volt, an Magnesium 180, an Aluminium 160. In beiden Gasen wird Alluminium zerstäubt. Bei Argon lässt sich das blaue und rothe Licht gut nebeneinander demonstriren. Bei hohem Gasdruck und schwacher Entladung ist das Licht roth, bei niedrigem Druck und starker Entladung blau, bei geeigneter Wahl

1) Journ. de physique (3) **8**. 253 (1899).
2) Philos. Mag. (5) **50**. 489—497.
3) Rend. R. Acc. dei Lincei Roma (5) **9**. II, 3—10.
4) Il nuov. Cim. (4) **10**. 324—337.
5) Philos. Mag. (5) **49**. 299—307.

dieser Faktoren erhält man in der Mitte das rothe, an der Peripherie das blaue Licht. Da Helium und Argon einatomig sind, muss man, wenn man voraussetzt, dass die Leitung durch Ionen besorgt wird, annehmen, dass die einfachen Atome in solche zerfallen. Die Ionisationsgeschwindigkeit in Luft ist etwa 2,3 mal so gross als in Helium.

J. A. Mac Clelland bestimmte die Leitfähigkeit der Gase von Funken und glühenden Metallen,[1] indem er das an zwei Metallspitzen, zwischen denen Funken überspringen, entstehende Gas an zwei Elektroden vorbeiführte, von denen die eine geladen war und beide mit einem Quadrantenelektrometer verbunden werden konnten. Aus der Schnelligkeit der Abnahme des Elektrometerausschlages kann die Leitfähigkeit berechnet werden. Auf gleiche Weise wurde die Leitfähigkeit von Gasen gemessen, die an einem glühenden Metalldraht entstanden. Die recht mannigfaltigen und einer kurzen Wiedergabe nicht fähigen Resultate müssen im Original nachgelesen werden. Hier sei nur erwähnt, dass die Geschwindigkeit der negativen Träger sich um etwa 20 % höher ergab, als die der positiven.

Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geisslerschen Röhren wurde von H. Morris-Airey beschrieben.[2] J. J. Thomson hat die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit dadurch nachzuweisen gesucht, dass er ein Gemisch von Wasserstoff und wenig Chlor in verdünntem Zustande den Entladungen eines Induktoriums aussetzte und durch spektroskopische Messungen feststellte, dass das Chlorspektrum nur an der Anode bemerkbar war. Verf. wendet ein, dass die Chlorlinien nur an den heissesten Stellen sichtbar sein könnten, und diese sind eben in der Nähe der Anode. Er füllte deshalb eine längere Röhre, die vier Elektroden enthielt, mit dem Gasgemisch. Zunächst wurde das Induktorium mit den beiden äusseren Elektroden verbunden, wobei die von Thomson beobachtete Erscheinung, Chlorspektrum an der Anode, auftrat, nach einiger Zeit die Röhre zwischen den beiden mittleren Elektroden durchgeschmolzen, so dass jeder Theil wieder zwei Elektroden hatte, und die beiden Theile den Entladungen ausgesetzt. Es hätte nun in dem Theil, der früher Anodenseite war, ein starkes Chlorspektrum bemerkbar sein müssen, im anderen nicht, wenn Thomsons Auffassung richtig wäre; dies war nicht der Fall, das Chlorspektrum war in beiden Theilen in der Nähe der Anode gleich deutlich sichtbar.

J. J. Thomson macht in einer Erwiderung[3] darauf aufmerk-

1) Proc. Cambridge Philos. Soc. **10**. 241—257; Beibl. z. Wied. Ann. **24**. 708.
2) (Wied.) Annal. d. Physik (4) **1**. 466—467.
3) Phil. Mag. **49**. 403.

sam, dass wegen der grossen von Morris-Airey angewandten Chlormengen eine Rückdiffusion eingetreten sein dürfte. Thomson hat Gase benutzt, die an Chlor sehr verdünnt waren. Kehrt man den Strom nach einiger Zeit um, so kann man an der Helligkeit der Chlorlinien das allmähliche Verschwinden des Chlors an der neuen Kathode und Auftreten desselben an der neuen Anode verfolgen.

Befindet sich ein Gas zwischen den Platten eines Kondensators, so isolirt es für alle Werthe des elektrischen Feldes unterhalb eines gewissen kritischen Punktes; oberhalb desselben gestattet es den Durchgang der Elektricität. Dies kritische elektrische Feld ist ein Maass dessen, was E. Bouty[1] die dielektrische Kohäsion der Gase nennt. Bouty hat nun die Abhängigkeit derselben vom Druck für die Gase Wasserstoff, Luft, Kohlensäure gemessen und fand, dass die kritische Spannung zunächst mit dem Druck stark fällt, um dann langsamer wieder zu steigen. Beim Minimum ist der Druck (p) und die Spannung (y) für

	p (cm)	y (Volt)
Wasserstoff	0,046 bis 0,078	233,
Luft	0,025	300,
Kohlensäure	0,035	373.

Die Kurven schliessen sich ziemlich gut einer Gleichung

$$\left(y - a - \frac{c^2}{p^2}\right)^2 = b^2 p\ (p + 2\pi)$$

an. a, b, c und π sind den Gasen eigenthümliche Konstanten. Bezieht man die Werthe dieser Konstanten auf Wasserstoff $= 1$, so ist für ein Gas annähernd $a = b = \frac{1}{c} = \frac{1}{\pi}$, jedoch ist die Uebereinstimmung nicht gross genug, um sie als feststehend zu bezeichnen. Bei hohen Drucken nähern sich die Kurven der Gleichung

$$y = a + b\ (p + \pi),$$

bei niedrigen Drucken asymptotisch der Gleichung

$$y = a + \frac{c^2}{p^2}.$$

In einer zweiten Arbeit über: Dielektrische Kohäsion und explosive Felder vergleicht E. Bouty[2] die Messungen von Wolf, der die Drucke der Gase (p) bestimmte, bei denen die zum Durchschlagen eines Funkens nöthige Spannung (y) ein Minimum hat, mit

1) Comptes rendus **131**. 443—447.
2) Ib. **131**. 469—471.

seinen Ergebnissen bei geringen Drucken, auf Wolfs Einheiten umgerechnet (vergleiche vorstehendes Referat)

	Wolf	Bouty
Wasserstoff	$y = 62 + 65{,}1\,p$	$1{,}4 + 63{,}33\,p$,
Luft	$= 39 + 107\,p$	$1{,}59 + 119{,}1\,p$,
Kohlensäure	$= 72 + 102{,}2\,p$	$1{,}70 + 144{,}4\,p$.

Bei Wasserstoff fällt die Gleichheit des Faktors von p sofort ins Auge, bei den anderen Gasen ist die Uebereinstimmung weniger gut. Verf. ist der Ansicht, dass der Koeffizient von p dem Gas eigenthümlich und ein Maass der „elektrischen Festigkeit“ oder „dielektrischen Kohäsion“ oder „electrical strenght“ ist, während die andere Konstante der Antheil der Elektroden oder ihrer Oberfläche, d. h. der Flüchtigkeit der Metallpartikelchen, an der Durchlässigkeit für Elektricität ist. Dieser Effekt würde also für Glas (des Verf. Versuche wurden in einem Glasgefäss angestellt, mit aussenliegenden Elektroden) 40 mal so klein sein, als bei dem von Wolf benutzten Messing. Für Wasserstoff ist die Elektrodenentfernung gleichgültig, für die andern Gase aber nicht, wie Wolf fand, woraus vielleicht die mangelnde Uebereinstimmung für diese zurückzuführen ist. Wolf hat eine annähernde Proportionalität zwischen dem Koeffizient von p und dem reciproken Werth der mittleren Weglänge l zu erkennen geglaubt. Wolf's Werthe geben aber nicht so gute Proportionalität, wie die von Bouty. Bezieht man den Koeffizienten von p und den Werth für $\frac{1}{l}$ auf Wasserstoff = 1, so erhält man

	Wolf	Bouty	$\frac{1}{l}$
Wasserstoff	1	1	1,
Luft	1,644	1,880	1,860,
Kohlensäure	1,570	2,280	2,734.

Diese Messungen dehnte E. Bouty in einer weiteren Arbeit über: Die dielektrische Kohäsion von Gasen und Dämpfen[1] auf viele Gase aus und fand, dass die früheren Erfahrungen allgemeiner Natur sind. Z. B. hat man Wasserdampf wohl früher für einen absoluten Isolator gehalten. Gewöhnlich bedecken sich die Elektroden oder die Glaswände mit leitenden Laugen, die bei den Messungen störend wirken, geht man aber mit dem Druck auf 5 mm herab (bei 22°), so verschwindet der Ueberzug. Die Tabelle für Wasserdampf illustrirt die Uebereinstimmung der Beobachtungen mit der Formel

$$y = 333 + 500\,p + \frac{0{,}00106}{p^2}.$$

1) Comptes rendus **131**. 503—505.

Druck (cm)	y beob.	y ber.
0,539	600	603,
0,396	525	531,
0,267	470	466,
0,077	385	389,
0,00723	560	538,
0,0055	640	686.

Die Gleichung wird identisch mit der S. 291 gegebenen, wenn man $\pi = 0$ setzt. Den analogen Gleichungen, d. h. Gleichungen der Form

$$y = a + bp + \frac{c}{p^2},$$

gehorchen sämmtliche vom Verf. untersuchten Gase. Für eine grosse Anzahl von organischen Dämpfen, einschliesslich Wasser, ist der Werth für a annähernd derselbe, im Mittel von 12 Untersuchungen 357 (die Werthe liegen zwischen 333 und 380), jedoch sind die Werthe von b ziemlich verschieden. Verf. suchte die b-Werthe mit den molekularen mittleren Weglängen zu vergleichen. Leider sind aber die vorliegenden Messungen der inneren Reibung unter zu wenig vergleichbaren Bedingungen gemacht. Man kann aber konstatiren, dass mit einigen Ausnahmen eine annähernde Proportionalität herrscht, analog der für Wasserstoff und Kohlensäure.

Arrhenius hat für die Leitfähigkeit von Flammen, in welche mittels eines Zerstäubers wässerige Salzlösungen gespritzt werden, folgende Sätze aufgestellt: 1. Alle Salze desselben Metalles zeigen bei gleicher Konzentration dasselbe Leitvermögen; 2. die Leitfähigkeit ist der Quadratwurzel der Konzentration proportional. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von heissen Salzdämpfen[1] fanden in einer Untersuchung A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson mit einer ähnlichen Methode, dass der Satz 1 nur für kleine Konzentrationen gilt. Sie konnten Satz 2 bei Chlorkalium und Bromkalium bestätigen. Bei höheren Konzentrationen gilt Satz 1 nicht. Im Allgemeinen nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung zu. Die Oxysalze aller Alkalimetalle verhalten sich anders als die Haloidsalze, und zwar besitzen alle Oxysalze desselben Alkalimetalles bei gleicher Verdünnung gleiche Leitfähigkeit. Während Brom- und Chlorkalium sich ganz gleich verhalten, steht Jodkalium zwischen diesen und den Oxysalzen. — Die Temperatur der Flamme

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 32. 303—320.

ist von grossem Einfluss, wie folgende Tabelle zeigt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement gemessen:

Bei einer Temperaturerhöhung von	140°	95°
fiel die Leitfähigkeit von	225 auf 130	auf 82,7

Alle diese Sätze beziehen sich auf Spannungen unter 0,2 Volt.

Bei diesen kleinen Potentialdifferenzen gehorchte der Strom, wie auch Arrhenius fand, dem Ohm'schen Gesetz. Bei höheren Potentialdifferenzen nimmt die Stromstärke langsamer zu, als dem Ohm'schen Gesetz entspricht, ohne aber ein Maximum zu erreichen, wie J. J. Thomson und Rutherford für durch Röntgenstrahlen leitfähig gemachte Gase fanden. Für diesen Fall haben Thomson und Rutherford eine Formel

$$I-i=k_2\frac{i^2}{E^2}$$

aufgestellt, worin I das Strommaximum, i die zur Spannung E gehörige Stromstärke und k_2 eine Konstante ist. Aus dieser Formel nun lässt sich die Variable i, die für grosse Spannungen den konstanten Werth I annimmt, berechnen, welche nach der Formel

$$c=i+k_1\cdot E$$

die zur Spannung E gehörige Stromstärke c bei den Flammengasen ergiebt. Die hieraus berechneten c-Werthe stimmten ganz vorzüglich mit den Beobachtungen. Freie Säuren, wie auch Ammoniumchlorid haben keine Wirkung auf die Leitfähigkeit der Flammen. — Die Flammenfärbung hängt mit der Leitfähigkeit anscheinend nicht zusammen; sonst müsste eine Lithiumflamme, die durch Chloroform entfärbt wird, ihre Leitfähigkeit verlieren, was nicht der Fall ist. Verff. glauben, dass die Flammenfärbung nicht von den Ionen, die die Elektricitätsleitung besorgen, sondern von reduzirten neutralen Metalltheichen herrührt. — Arrhenius hat die Hypothese aufgestellt, dass die Gleichheit der Leitfähigkeit der verschiedenen Salze desselben Metalles durch Hydrolyse der Salze mit dem Wasserdampf der Flammen zu Stande kommt, so dass, da die Säure nicht leitet, nur das Hydroxyd die Leitung übernähme. Dann müsste aber eine Cyangasflamme, die wenig Wasserdampf enthält, ein anderes Verhalten zeigen, was nicht der Fall ist. Aus allem aber ist der Schluss zu ziehen, dass die Leitfähigkeit der Flamme eine elektrolytische ist.

Durch spätere Versuche von H. A. Wilson[1] wird wahrscheinlich gemacht, dass die Ionisation nur an den Elektroden stattfindet, und

1) Phil. transact. Roy. Soc. 192. 499—528.

dass die negativen Ionen eine viel grössere Geschwindigkeit besitzen, als die positiven.

T. E. Aurén[1] hat die Polarisationserscheinungen in Flammengasen gemessen, und zwar an horizontal übereinanderstehenden Drahtnetzen aus Kupfer oder Messing. Er fand, dass die Polarisation von der Natur der Elektrode, der E. M. K., der Zeit der Einwirkung des polarisirenden Stromes und der Temperatur abhängt. Der Strom nimmt nach Stromschluss langsam bis zu dem den Versuchsbedingungen entsprechenden Minimum ab. Bei Richtungswechsel des Stromes erhöht sich der Strom zuerst stark, um wieder auf den Minimalwerth zurückzufallen, ganz wie in Lösungen. Mit wachsender E. M. K. wächst auch die Polarisation, Temperaturerhöhung erniedrigt dieselbe. Alles dieses weist auf die elektrolytische Natur der Flammenleitung hin. Verff. glauben aber, dass die abgeschiedenen Ionen mit den Elektroden Verbindungen eingehen, da die Polarisation sich 10—20 Minuten auf den Elektroden hält. (Dasselbe ist aber auch bei einem in wässeriger Lösung gaspolarisirten Stück Gold der Fall, und zwar wochenlang, wie der bekannte erste Polarisationsversuch von Ritter zeigt.)

E. Marx[2] suchte in einer Arbeit: Ueber den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen die Grenze festzustellen, bis zu welcher das Ohm'sche Gesetz gilt, sowie auch die Ionengeschwindigkeiten zu messen. Er fand, dass schon bei 2 Volt Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz auftreten. Im weiteren bestimmte Verf. die Wanderungsgeschwindigkeiten der in die Flammengase durch Einspritzen von Lösung gebrachten Ionen, und kam zu dem Resultat, dass die Grössenordnung dieser Wanderungsgeschwindigkeit etwa 10^6 mal grösser ist als im Elektrolyten.

K. v. Wesendonck[3] beschreibt in einer Arbeit: Ueber den Einfluss rauchender Substanzen auf das elektrische Leitvermögen der Flammengase eine Anzahl Versuche, in denen Flammengase, die ja an und für sich leitend und fähig sind, elektrische Ladungen auszugleichen, durch Schwefelsäure oder Salpetersäure geleitet wurden, und dadurch ihre Leitfähigkeit mehr oder weniger einbüssten.

Durch Absaugen der Flammengase in der Nähe der Elektroden eines Lichtbogens, entweder durch die hohle Elektrode selbst oder

---

1) Ofversigt Kgl. Vetensk. Akad. Förh. **56**. 583—608 (1899). Beibl. z. d. Ann. der Phys. **24**. 62.

2) (Wied.) Ann. d. Phys. **2**. 768—797.

3) Naturw. Rundschau **15**. 261—262.

durch eine sie umgebende Röhre wies C. Chéneveau[1] die Existenz von Ladungen in den Dämpfen des Lichtbogens nach, und zwar fand er, dass die Gase an der positiven Lichtbogenelektrode negative, an der negativen positive Ladungen tragen, ob nun die Elektroden aus Kupfer, Zink, Messing oder Kohle bestehen. Verf. denkt sich, dass im Flammenbogen Ionen entstehen, die nach dem Pol mit entgegengesetzter Ladung angezogen und dort abgesaugt werden. Eine weitere Beobachtung des Verf. ist, dass feine Metalltheilchen, an ruhendem Metall schnell durch Luftzug vorbeigeführt, sich positiv, ihre Oxyde bei derselben Behandlung sich negativ laden.

C. D. Child (Eine Dissociationstheorie des Flammenbogens[2]) sucht die eigenthümlichen Potentialverhältnisse im Flammenbogen dadurch zu erklären, dass in dem Bogen entstehende Ionen sich an den Elektroden sammeln, und zwar positive am negativen, negative am positiven Pol, und dass die positiven Ionen sich schneller bewegen als die negativen.

Strahlende Energie und chemische Energie. Becquerelstrahlen.

Umkehrbare photochemische Reaktionen. — Im Allgemeinen ist die Wirkung des Lichtes auf chemische Reaktionen nur eine beschleunigende, es giebt aber auch Fälle, wo unter dem Einfluss des Lichtes das chemische Gleichgewicht gestört wird, das Licht also Arbeit leistet, und nach Aufhören der Belichtung das System wieder in den alten Zustand zurückkehrt, wobei die in Form von Licht vorher in das System übergegangene Energie wieder gewonnen werden müsste. Letztere wird man aber im Allgemeinen aus den Konzentrationsänderungen der betheiligten Stoffe berechnen können, und somit ist eine Möglichkeit geboten, die Arbeit des Lichtes zu berechnen. Nun ist ferner ein Gleichgewicht zweier Energiearten nur dadurch möglich, dass ein Sprung in der Intensität der einen Energie durch einen äquivalenten entgegengesetzten Sprung der Intensität der anderen kompensirt wird, so dass die Möglichkeit gegeben ist, durch das Studium der photochemischen Gleichgewichte den Intensitätsfaktor der strahlenden Energie festzustellen.

Eine umkehrbare photochemische Reaktion ist die Schwärzung von Chlor- und Bromsilber durch Licht. Beide Stoffe geben bei der Belichtung freies Halogen ab, im Dunkeln bei Gegenwart von Halogen wird die Reaktion wieder rückgängig gemacht. Auch verläuft die Reaktion bei der Belichtung bis zu einem bestimmten Gleich-

1) L'Eclairage élektr. **20**. 402—404 (1899).
2) Physical Review **10**. 151—160.

gewicht, indem jeder Lichtstärke eine bestimmte Halogenkonzentration bei den lichtempfindlichen Stoffen entspricht, bei der dieselben durch das Licht nicht mehr verändert werden. Diesen Fall nun behandelt R. Luther in einer interessanten Arbeit: Studien über umkehrbare photochemische Prozesse[1]. Luther stellt sich folgende Fragen: 1. Welche Beziehung besteht zwischen Lichtstärke und „Gleichgewichtsdruck" des Halogens? 2. Ist der Vorgang der Schwärzung von Chlor- und Bromsilber auch bezüglich der strahlenden Energie umkehrbar, derart, dass beim Chloriren resp. Bromiren der geschwärzten Produkte Strahlung ausgesandt wird? (Diese Frage konnte, wie gleich bemerkt sei, nicht beantwortet werden, doch hofft Verf. durch verfeinerte Methoden den Nachweis der Umkehrbarkeit zu erbringen.) 3. Wie gross ist die Aenderung der freien Energie beim Vorgang der Schwärzung? Durch welche Reaktionsgleichung wird der Vorgang der Schwärzung ausgedrückt?

Eine Glasplatte, die mit dem Halogensilber bedeckt war, wurde mit der empfindlichen Seite auf einem Trichter luftdicht befestigt; der Trichter wurde mit $^1/_{10}$ norm. HCl-Lösungen, die in Bezug auf freies Halogen von bestimmter Konzentration waren, gefüllt, so dass die empfindliche Schicht mit denselben bespült war, und von der andern Seite wurde die Platte durch einen Röhrenphotometer mit 16 Oeffnungen auf 16 Stellen mit verschiedener Lichtstärke belichtet. Bei der Belichtungsstärke, bei welcher eben keine Schwärzung mehr merkbar war, wurde Gleichgewicht zwischen Halogenkonzentration der das Silberhalogen bespülenden Lösung und der an dieser Stelle angewendeten Lichtstärke angenommen. Dass das Gleichgewicht wirklich erreicht war, ergab sich erstens daraus, dass bei längerer Belichtung keine bedeutende Vermehrung der Flecken mehr eintrat, zweitens aber aus Versuchen, in denen das Gleichgewicht von der andern Seite erreicht wurde, indem die Platten erst frei, dann unter Halogen mit dem Photometer belichtet wurden. Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

	Konzentration des Chlors ca. 2	ca. 16
	Anzahl der sichtbaren Flecken	
Vorbelichtet bis zum Erscheinen der letzten Photometernummer und dann unter Chlor belichtet von 10—2$^1/_2$ Uhr .	12—13	7
Direkt in Berührung mit Chlor belichtet von 10—2$^1/_2$ Uhr	12	7
Direkt in Berührung mit Chlor belichtet von 1—2$^1/_2$ Uhr	11—12	6—7

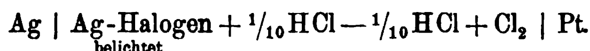
1) Zeitschr. f. physik. Chem. 30. 628—682; Arch. f. wiss. Photographie 2. 36—50, 59—76.

Nicht ganz so gleichmässig wurde das Gleichgewicht bei analogen Versuchen mit Brom erreicht. Verf. hat eine grosse Anzahl von Punkten in dem Koordinatensystem ›Schwärzung | Halogenkonzentration‹ bestimmt; in Anbetracht der grossen Versuchsfehler — die grössten liegen in der subjektiven Beurtheilung der Schwärzung — sind die nach den Punkten gezogenen Kurven recht gut definirt.

Verf. hat eine Theorie der umkehrbaren photochemischen Vorgänge auf Grund der geometrischen Optik, des Hefner'schen Gesetzes und der Energetik aufgebaut, auf deren Einzelheiten jedoch nicht eingegangen zu werden braucht, da dieselbe nicht bestätigt wurde. Ob die Theorie oder die Versuche falsch sind, will Verf. nicht entscheiden. Die Theorie fordert, dass die Aenderung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten proportional der Lichtstärke ist, also wenn A die freie Energie (proportional dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten), J die Lichtstärke und a und b Konstanten sind,

$$A = aJ + b.$$

Um die Gleichung zu prüfen, musste A bestimmt werden. Dies geschah durch Messung der Ketten



$$Ag \mid \underset{\text{belichtet}}{Ag\text{-Halogen}} + {}^1/_{10} HCl - {}^1/_{10} HCl + Cl_2 \mid Pt.$$

Doch fand sich keine Proportionalität zwischen Lichtintensität, mit der das Ag-Halogen belichtet worden war, und der E. M. K der Ketten, auch keine Uebereinstimmung mit einer von Luggin empirisch gefundenen Formel für die E. M. K. und Lichtintensität.

Um die Gleichgewichtskonzentration ohne Licht zu bestimmen, wurden durch Schüttelversuche Halogenkonzentrationen aufgesucht, die geschwärztes Halogensilber grade noch bleichten. Da die Konzentrationen sehr gering sein mussten, wurden die Bleichlösungen aus Chromsäure und Halogenwasserstoffsäure verschiedener Konzentration hergestellt, deren Oxydationspotential stark mit der Wasserstoffionenkonzentration variirt. Zugleich wurde das Oxydationspotential solcher Lösungen gemessen. Es ergab sich, dass die Chlorsilber noch grade bleichenden Lösungen das Oxydationspotential 1,44, die Bromsilber bleichenden 1,14 Volt hatten, dass also die Ketten

helles Chlorsilber | HCl ${}^1/_{10}$n. | dunkles Chlorsilber 1,44 Volt,
„ Bromsilber | HBr ${}^1/_{10}$n. | „ Bromsilber 1,14 „

haben, und zwar gleich, ob die Schwärzung latent oder sichtbar ist, d. h. ob entwickelt ist oder nicht. Latente und sichtbare Bilder müssen also dieselbe Verbindung enthalten. Verf. fand, dass die geschwärzten Platten aus Ag_2Br und Ag_2Cl bestehen, nicht aus

Ag_3X_2, Ag_4X_3 oder festen Lösungen von $Ag_2X + AgX$. Der Nachweis wurde folgendermaassen erbracht. Verf. schüttelte Silberpulver mit $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$, ... derjenigen Menge von Halogen (in Lösung), die nöthig war, um das ganze Silberpulver in normales Silberhalogen zu überführen, und maass jedesmal das Potential gegen eine Normal-

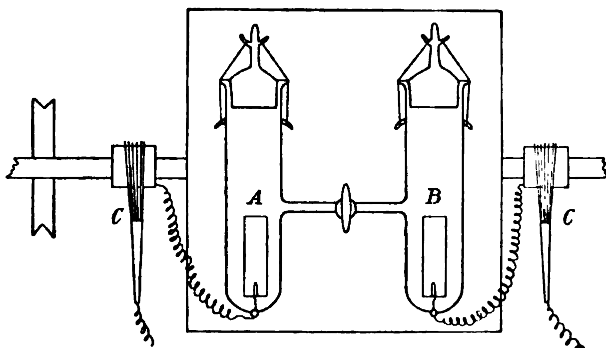


Fig. 50.

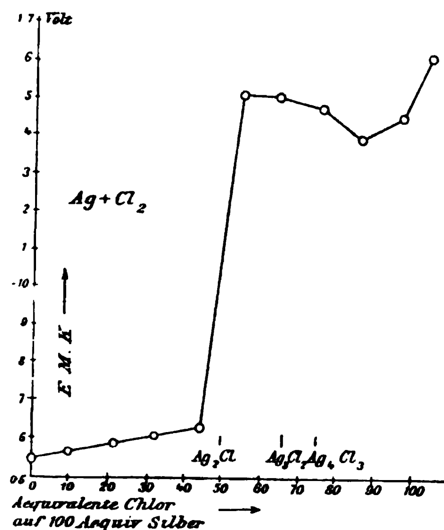


Fig. 51.

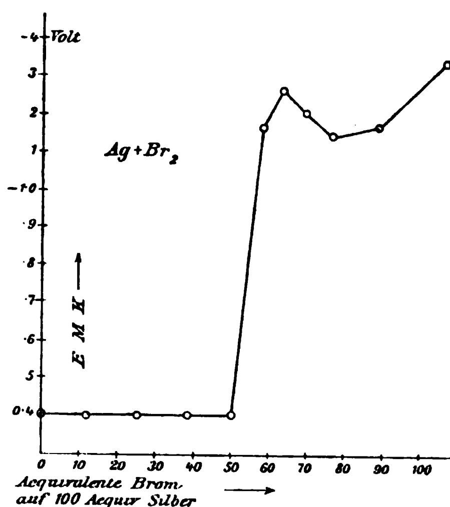
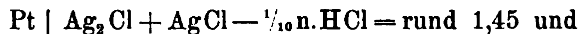


Fig. 52.

elektrode. So lange, z. B. beim Schütteln mit Chlor, noch unverändertes Silber zurückbleibt, bleibt das Potential konstant, ist so viel Chlor vorhanden, dass das gesammte Silber in die niedrigste existenzfähige Chlorirungsstufe überführt ist, muss das Potential einen Sprung aufweisen, dann bis zur nächsten Chlorirungsstufe konstant bleiben, bei derselben wieder einen Sprung aufweisen u. s. f., so dass man aus den Unstetigkeiten der Kurven ›Potential | Aequivalent Chlor auf

100 Aeq. Silber‹ die existenzfähigen Chlorverbindungen des Silbers erkennen kann. Der von Verf. benutzte Apparat ist in Fig. 50 abgebildet, der den Schüttelapparat mit der zu messenden Zelle vereinigt und leicht mit verschiedenen Lösungen gefüllt werden kann. *A* enthielt eine versilberte Platinelektrode und eine mit dem Silberhalogen gesättigte $^1/_{10}$n. Salzsäure. *B* enthielt eine Platinelektrode, eine abgewogene Menge Silberpulver, und zunächst halogenfreie $^1/_{10}$n. Salzsäure; 10 ccm der Säure wurden abgehebert, durch 10 ccm titrirte Chlorlösung ersetzt, geschüttelt, das Potential von Zeit zu Zeit gemessen, bis es konstant war, wieder 10 ccm durch die Chlorlösung ersetzt, geschüttelt, gemessen u. s. f. Der Verbindungshahn zwischen *A* und *B* blieb geschlossen, die kapillare Flüssigkeitsschicht zwischen Hahnstopfen und Hahnlager genügt für den Kontakt. Die Stromzuführung geschah durch die Bürsten *C*. Der Apparat wurde vor Licht und Sauerstoff sorgfältig geschützt. Fig. 51 und 52 zeigen die Ergebnisse für Brom- und Chlorsilber. Obgleich bei grösseren Halogenmengen die Konstanz des Potentials wegen der Langsamkeit des Sättigungsvorganges zu wünschen lässt, geht aus den Kurven unzweifelhaft hervor, dass nur Ag_2Cl und Ag_2Br existenzfähig sind. Das Potential für



$$Pt \mid Ag_2Cl + AgCl — {}^1/_{10}n.HCl = \text{rund } 1{,}45 \text{ und}$$



$$Pt \mid Ag_2Br + AgBr — {}^1/_{10}n.HBr = \text{rund } 1{,}20 \text{ Volt}$$

stimmen genügend mit den oben gefundenen Potentialen geschwärzter Platten 1,44 und 1,14 überein, um den Schluss zu ziehen, dass sowohl das latente wie das sichtbare Bild, welche durch Belichtung von Chlor- und Bromsilber bei Abwesenheit organischer Substanzen auftreten, wahrscheinlich aus Ag_2Cl und Ag_2Br bestehen.

R. E. Liesegang[1] theilt einige weitere umkehrbare photochemische Vorgänge mit. So bräunt mit Wismuthchlorid getränktes geleimtes Papier sich im Licht und wird im Dunkeln wieder hell. Kaliumferrioxalat wird im Licht braungelb, und lässt sich mit Silbersalzen entwickeln. Im Dunkeln verschwindet die Entwickelbarkeit, nicht aber die Färbung. Aehnliches tritt bei $Fe(CNS)_3$, NH_4CNS, $Al(CNS)_3$, MoO_3, $(NH_4)_2MoO_4$ ein.

F. Goldstein bewegte in einer Arbeit: Ueber die Phosphorescenz anorganischer chemischer Präparate[2] die fraglichen Stoffe in einer Röhre durch einen Kegel von Kathodenstrahlen hin

1) Arch. f. wiss. Phot. 2. 111—112.

2) Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin **1900**. 818—828.

und her und bestimmte aus der Länge des auftretenden Lichtschweifes die Phosphorescenz. Es zeigte sich, dass die Stoffe während der Belichtung um so heller leuchteten, je reiner sie waren, dass aber die Phosphorescenz nach der Belichtung um so geringer ist, je reiner das Präparat. Bei Sulfaten, Phosphaten, Karbonaten, Boraten, Silikaten, Halogeniden, Oxyden, Hydroxyden der Alkali-, Erdalkalimetalle und von Al, Zr, Mg, Be, Zn, Cd ist die Farbe blau, blauviolett oder violett. Durch gegenseitige Verunreinigung dieser Stoffe wird wenig geändert. Sind sie aber nur spurenweise mit Cu, Cr, Mn, U, Ni, Co, Pb, Ce, La, Y, Er, Pr oder Ne verunreinigt, so tritt ein Nachleuchten auf, welches in den meisten Fällen das blaue Licht an Stärke und Dauer übertrifft. Dies sich dem blauen superponirende Licht nimmt mit wachsender Menge des verunreinigenden Stoffes zuerst zu, erreicht ein Maximum, um bei noch stärkerer Verunreinigung wieder abzunehmen. Man kann auf diese Weise geringe Verunreinigungen, die chemisch nicht mehr nachweisbar sind, erkennen.

Becquerelstrahlen. — Wie unsern Lesern bekannt sein dürfte, haben P. Curie und Frau,[1] veranlasst durch die Beobachtung, dass manche Uran- und Thorverbindungen eine grössere Fähigkeit haben, Strahlen auszusenden, die die Luft leitend machen und photographisch wirksam sind, als den Elementen Uran und Thor selbst zukommt, die Uranpechblende zerlegt, und sind schliesslich zu einem Körper gelangt mit einer um das 400fache grösseren Strahlenwirkung als Uran, und haben dies neue Element „Polonium“ genannt.

Frau Curie hatte die Ansicht über die Bildung der Becquerelstrahlen ausgesprochen, dass in der Luft überall Röntgenstrahlen vorhanden seien, die durch Uran, Thor etc. in Becquerelstrahlen umgewandelt werden, während Crookes angenommen hatte, dass die Substanzen die lebendige Energie der umgebenden Gase in strahlende Energie umzuwandeln vermöchten. J. Elster und H. Geitel[2] erklären sich gegen beide Ansichten, da Uran auch im luftverdünnten Raum seine Strahlungsfähigkeit unverkümmert beibehält, und Uranpecherz auch 300 m und mehr unter der Erdoberfläche seine photographische Wirkung behält, während man doch annehmen müsste, dass eine so dicke Gesteinsschicht die Röntgenstrahlen in der Luft nicht durchlässt. Im übrigen bestätigen Elster und Geitel das Vorhandensein eines neuen Elementes im Uranpecherz. Auch E. de Haën[3]

1) Comptes rendus **127**. 175 (1898).
2) Wied. Ann. **66**. 735—740 (1898).
3) Ib. **68**. 902 (1899).

hat in seiner Fabrik Präparate von optisch sehr aktiven Substanzen aus Uranerz hergestellt.

Bald entdeckten P. Curie und Frau und G. Bémont[1] ein zweites, ebenfalls „radioaktives" Element, dem sie den Namen „Radium" gaben. A. Débierne[2] isolirte eine weitere Substanz, die dem Titan ähnlich ist, und fand, dass ein Präparat etwa 100000 mal so radioaktiv war, als Polonium und Radium. Er nannte das Element „Actinium".

Die Folge dieser Entdeckungen war eine Fluth von Veröffentlichungen, sowohl über die Natur der Strahlen dieser neuen Elemente sowie der Becquerelstrahlen überhaupt, als auch über die chemischen Eigenschaften. Wir müssen uns hier darauf beschränken, diejenigen Arbeiten zu erwähnen, welche chemische Vorgänge mit der Strahlung in Beziehung zu bringen suchten. Es mag aber auf einige zusammenfassende Artikel hingewiesen werden:

O. M. Stewart, Ein Résumé über die Versuche betreffs der Eigenschaften der Becquerelstrahlen.[3] — Sk. Curie,[4] Die Becquerelstrahlen und das Polonium (fasst die Arbeiten Curie's zusammen). Da Verfasserin selbst viel Antheil an der Entdeckung der radioaktiven Elemente hat, ist das Referat durchaus empfehlenswerth. — Ein sehr vollständiges und übersichtliches Referat über die Untersuchungen von Becquerel, Curie, Giesel, Elster und Geitel etc. über die Eigenschaften der Becquerelstrahlen und die Strahlen des Uran, Thor, Titan, Radium und Polonium geben E. Bose und F. Jüttner.[5] — G. H. Bryan, Quellen und Eigenschaften der Becquerelstrahlen.[6]

Von weiteren Arbeiten mögen hier erwähnt werden:

F. Giesel[7] bestätigte an den de Haën'schen Präparaten die von Curie und Frau für Polonium gefundenen strahlenden Eigenschaften.

In einer Arbeit (Das künstliche radioaktive Baryum) zeigt A. Debierne,[8] dass Baryumsalze durch Berührung mit Aktiniumsalzen infizirt werden, und selber Strahlungsvermögen erhalten. Das so infizirte Baryum steht in seinen Eigenschaften zwischen Baryum und Radium. Die Aktivität verschwindet aber wieder mit der Zeit.

---

1) Comptes rendus **127**. 1215 (1898).
2) Ib. **129**. 593—595 (1899).
3) Physic. Review **6**. 241—251 (1898).
4) Rev. gén. des sciences **10**. 41—50, 890—892 (1899).
5) Chemik.-Zeitung **24**. 417—420.
6) Nature **62**. 151—154.
7) Wied. Ann. **69**. 91 (1899).
8) Comptes rendus **131**. 333—335.

Frau Curie[1] berechnet aus Atomgewichtsbestimmungen von radiumhaltigem Baryum, dass das Atomgewicht des Radiums jedenfalls höher ist als 174.

Affanassiew[2] untersuchte eine grosse Anzahl von Mineralien in Bezug auf ihre Fähigkeit, Strahlen auszusenden, und fand, dass die Strahlung mit dem Thor- oder Urangehalt stärker wird. Einige Erze, wie das Mineral Laranskit, enthalten beide nicht, wirken aber doch auf die photographische Platte.

W. Crookes[3] untersuchte ebenfalls eine Anzahl Mineralien, und fand die Resultate von Affanassiew bestätigt. Er isolirte aus aktivem Urannitrat einen sehr radioaktiven Körper, den er UrX nennt, und nimmt an, dass die Uranverbindungen nur radioaktiven Verunreinigungen ihr Strahlungsvermögen verdanken.

Bela von Lenguel[4] glaubt nicht an die neuen Elemente. Er erhielt dadurch, dass er Urannitrat mit nicht radioaktivem Baryumnitrat in näher beschriebener Weise behandelte, eine sehr radioaktive Substanz. Inwieweit das Urannitrat frei von den neuen Elementen war, ist nicht zu entscheiden.

F. Giesel[5] (Ueber radioaktives Baryum und Polonium) erklärt die Versuche von Lenguel nicht für einwandsfrei, und bezweifelt die Reinheit des benutzten Urannitrats.

F. Giesel[6] (Ueber radioaktive Stoffe) theilt mit, dass er aus dem Baryumradiumsulfat oft einen Körper isolirt habe, der von Ba und Ra verschieden sei, wahrscheinlich Polonium. Wie die Röntgenstrahlen, so greifen auch die Radiumstrahlen die Haut an; Pflanzen verlieren das Chlorophyll, die Blätter werden braun. Den Radiumstrahlen ausgesetztes Papier wird braun und brüchig.

H. Becquerel[7] (Ueber die Strahlung des Urans) mischte dem radioaktiven Uranchlorid Baryumchlorid zu und fällte mit Schwefelsäure. Das Uransalz nahm nach mehrmaligem Wiederholen der Fällung an Strahlungsvermögen ab, doch konnte nicht erwiesen werden, ob dasselbe ganz verschwindet, ob also dem Uran selber das Strahlungsvermögen nicht zukommt.

---

1) Comptes rendus **131**. 382—384.
2) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **32**. 103—106.
3) Proc. roy. Soc. Lond. **66**. 409—423.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 1237—1240.
5) Ib. **33**. 1665—1668.
6) Ib. **33**. 3569—3571.
7) Comptes rendus **131**. 137—138.

K. A. Hofmann und E. Strauss[1] (Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden) stellten aus Uranpecherz, Bröggerit, Cleveït, Uranglimmer und Samarskit reines (?) radioaktives Blei her. Wismuth, Baryum, Titan, Thor, Uran, Polonium und Radium fanden sie nicht darin. Bleichlorid, durch Lösung des Cleveïts mit Salzsäure gewonnen, war nicht aktiv. Thorerde aus Bröggerit und Samarskit, Baryum aus Cleveït und Uranglimmer, Wismuth und Uran aus Uranglimmer hergestellt waren aktiv. Thorerde, Titansäure und Blei aus Euxenit waren inaktiv, dagegen Uranoxydoxydul aus Euxenit sehr aktiv. Die Cer- und Yttriumerden des Bröggerits, obgleich frei von Thor und Uran, sind sehr aktiv, am stärksten als Oxyd. — Uran ist in seinen natürlichen Erzen stets aktiv, doch konnte aus aktivem Uranoxalat durch häufiges Umkrystallisiren inaktives Uranoxalat gewonnen werden. Verunreinigungen?

P. Curie und Frau[2] (Ueber die durch Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioaktivität) fanden, dass Zn, Al, Messing, Pb, Pt, Bi, Ni, Papier, $BaCO_3$ und BiS, auf eine Platte ausgebreitet und dicht auf eine mit Radium- oder Poloniumpräparaten bestreute Platte gelegt, Radioaktivität in einer Stärke von gleicher Grössenordnung annehmen, die nach Aufhören des Einflusses mehrere Tage bleibt, und dann asymptotisch verschwindet. Dass die induzirte Aktivität nicht von übergeführten Staub- oder Dampftheilchen herrühren kann, wurde durch geeignete Versuche bewiesen.

C. Friedel und E. Cumenge[3] fanden in einem neuen Unanerz, dem Carnotit, die radioaktiven neuen Elemente. — W. Crookes[4] nimmt im Anschluss an Maxwells Dämonentheorie an, dass von den radioaktiven Substanzen nur die langsam sich bewegenden Moleküle zurückgeworfen werden, die schnellen aber zersplittern (?) und dadurch Energie verlieren, die z. Th. zur Dissociation und Leitendmachung des Gases verbraucht wird, z. Th. als Strahlung erscheint.

J. Elster und F. Geitel[5] glauben nicht, dass die Strahlung mit einer chemischen Aenderung vereint sei, sondern dass man aus den Eigenschaften des Atoms des radioaktiven Elementes die Energiequelle ableiten müsse, da die Radioaktivität allen chemischen Verbindungen eines radioaktiven Elementes zukomme.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 3126—3131.
2) Naturw. Rundsch. **5**. 9—10. Comptes rendus **129**. 714 (1899).
3) Comptes rendus **128**. 532 (1899).
4) Ib. **128**. 176 (1899).
5) Wied. Ann. **69**. 83 (1899).

O. Berendsen[1] wendet sich gegen die Annahme von Elster und Geitel über den Ursprung der Energie. Er nimmt das Vorhandensein labiler Verbindungen an.

F. T. Trouton[2] (Die Energiequelle der Becquerelstrahlen) glaubt, dass der Sitz der Energie in den von den Strahlen getroffenen Gegenständen ist, und vergleicht die Strahlungserscheinungen mit Magnetisirungserscheinungen.

E. Rutherford und R. K. Mac Clung[3] berechneten, dass von Radium, das 100000 mal aktiver als Uran ist, pro Tag ca. 8 g Cal. Energie ausgestrahlt wird.

Ueber den Ursprung der Energie und chemische Wirkungen von Becquerelstrahlen s. auch P. Curie und Frau.[4]

E. Rutherford[5] erforschte besonders die Leitfähigkeit der durch die Strahlen getroffenen Luft und verglich sie mit der durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen.

H. Becquerel[6] machte Versuche mit den neuen Elementen über Polarisation, Brechung, Reflexion, Absorption, und fand grosse Aehnlichkeit mit den Röntgenstrahlen. Dass Energie ausgesandt wird, beweise die Schwärzung photographischer Platten.

Nach St. Meyer und E. R. von Schweidler[7] verhalten sich die von Radiumchlorid und Radiumbromid ausgesandten Strahlen in Bezug auf die Absorbirbarkeit durch verschiedene Substanzen fast gleich.

B. Walter[8] behandelt die Absorption von Radiumstrahlen. Je grösser das Gewicht, desto mehr absorbirt ein Stoff. Knochen absorbiren ebenso sehr, wie Weichtheile, so dass Röntgenaufnahmen nicht möglich sind.

F. Giesel[9] (Einiges über Radium-Baryumstrahlen) fand, dass grüngelbes Baryumplatincyanür durch seine eigenen Strahlen gelb wird. Steinsalz und Bromkalium werden durch Radiumstrahlen gelb resp. blau gefärbt wie durch Kathodenstrahlen. Stark aktives Baryumbromid riecht, längere Zeit eingeschlossen, schwach nach Brom, Chlorid nach Salzsäure.

---

1) Wied. Ann. **69**. 220 (1899).
2) Nature **61**. 443.
3) Proc. Roy. Soc. Lond. **67**. 250. Physik. Zeitschr. **2**. 53—55.
4) Jahrb. **6**. 229.
5) Philos. Mag. **47**. 109 (1899).
6) Comptes rendus **128**. 771 (1899).
7) Wien. Anz. **1899**. 352—354.
8) Fortschr. a. d. Gebiet der Röntgenstrahlen **3**. 66—76 (1899).
9) Verh. d. deutsch. physik. Ges. **2**. 9—10.

F. Giesel[1] (Ueber Radium und Polonium) weist nach, dass die Radiumstrahlen direkt sichtbar sind, wenn das Präparat dicht an das Auge gebracht wird, natürlich auch durch das Augenlid hindurch, also bei geschlossenen Augen.

F. Himstedt[2] (Einige Versuche mit Becquerelstrahlen) fand, dass Radium auch bei der Temperatur der flüssigen Luft radioaktiv bleibt. — Das Auge empfindet die Becquerelstrahlen, und ermüdet schnell. Blinde, deren Blindheit auf Trübung der Hornhaut oder der Linse beruht, empfinden die Strahlen. Radiumstrahlen vermindern ebenso wie Röntgenstrahlen den Widerstand des Selens.

H. Becquerel[3] untersuchte die Wirkung des ihm von Curie zur Verfügung gestellten radioaktiven $BaCl_2$ in Bezug auf Hervorrufung von Fluorescenz, auf solche Körper, die fluoresciren, wenn sie von Röntgenstrahlen getroffen werden, und fand qualitative Uebereinstimmung zwischen beiden Strahlen, nicht quantitative. Die Eigenschaft, Luft leitend zu machen, ist in vielen Fällen nicht mit der Fluorescenz verbunden.

Nach P. Bary[4] fluoresciren unter dem Einfluss der Röntgen- sowie der Becquerelstrahlen folgende Verbindungen: $LiCl$, $NaCl$, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_6$, KBr, KCl, KJ, K_2CO_3, K_2SO_4, Rb_2SO_4, $CsCl$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $CaCl_2$, CaF_2, CaS, SrO, $SrCl_2$, $BaCl_2$, BaJ_2, BaS, $BaSO_4$, BaS_2O_6, $Ba(HCOO)_2$, Baryumplatincyanür. Weder durch Röntgen- noch durch Becquerelstrahlen erhalten Fluorescenz: Li_2SO_4, Na_2CO_3, Na_2S, KOH, KNO_3, $KHSO_4$, $K_2S_2O_6$, $KCNS$, $K_3Fe(CN)_6$, $RbHC_6H_4O_6$, MgO, $MgCO_3$, $MgSO_4$, $Mg_2P_2O_7$, $MgHPO_4$, $CaSO_4$, $Sr(NO_3)_2$, $SrCO_3$, $Sr_3(PO_4)_2$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $BaSO_3$, $BaCrO_4$, BaC_2O_4, $Ba_3Fe_2(CN)_{12}$.

H. Becquerel[5] (Beitrag zum Studium der Strahlung des Radiums) fand grosse Aehnlichkeit mit Kathodenstrahlen. Wie diese bestehen die vom Radium ausgesandten Strahlen aus negativ elektrischen Massen, vielleicht aus äusserst kleinen Massen mit äusserst geringer Ladung. Masse durch Ladung mal Geschwindigkeit ergab sich annähernd so gross wie für Kathodenstrahlen. Magnetische Ablenkung konnte nicht konstatirt werden, dazu würde ein Feld von 20000 Volt zwischen 1 cm entfernten Platten nöthig sein.

---

1) Physik. Zeitschr. **1**. 43 (1899).
2) Ber. d. Nat. Ges. Freiburg i. Br. **11**. 126—130.
3) Comptes rendus **129**. 912 (1899).
4) Ib. **130**. 776—778.
5) Ib. **130**. 206—211.

Später gelang es Becquerel[1] (Dispersion der Strahlung des Radiums in einem Magnetfelde) die Strahlen abzulenken, und war das Verhalten analog dem der Kathodenstrahlen.

St. Meyer und E. R. von Schweidler[2] (Verhalten von Radium und Polonium im magnetischen Felde) fanden ebenfalls Ablenkbarkeit der Radiumstrahlen durch ein magnetisches Feld.

P. Curie und Frau[3] fanden, dass die ablenkbaren Radiumstrahlen negative Elektricität mit sich führen. Sind sie so stark geladen wie die Ionen bei der Elektrolyse, so berechnet sich, dass in einem Jahr 0,3 Milligrammäquivalente ausgesandt werden.

Nach P. Villard[4] geht der durch Magnete nicht ablenkbare Theil der Radiumstrahlen ohne Absorption durch dünne Metallplatten.

H. Becquerel[5] hält die Versuche nicht für beweisend.

R. J. Strutt[6] (Ueber das Verhalten der Becquerelstrahlen und Röntgenstrahlen in einem Magnetfelde) machte quantitative Versuche über das in der Ueberschrift genannte Problem. Um eine Krümmung der Röntgenstrahlen hervorzurufen, braucht man ein Feld von mindestens $6{,}5 \times 10^7$ g-cm-sec-Einheiten. Kathodenstrahlen können schon bei 3×10^2 Einheiten, Becquerelstrahlen bei 5×10^3 Einheiten abgelenkt werden.

P. Villard[7] (Ueber die Strahlung des Radiums) fand, dass sowohl die durch Magnetismus ablenkbaren, wie die nicht ablenkbaren Strahlen photographisch wirken können, und dass letztere durch eine Glasschicht von 1 cm Dicke nicht absorbirt werden. Eine 0,33 mm dicke Bleiplatte hebt die photographische Wirkung der ablenkbaren Strahlen vollständig auf.

Elektroanalyse.

(Bearbeitet von F. W. Küster in Clausthal.)

Wenn man bei den Elektroanalysen einen Platincylinder oder Konus anwendet, während die andere Elektrode ein konzen-

1) Comptes rendus **150**. 372—376.
2) Physik. Zeitschr. **1**. 90, 91 und **1**. 113—114 (1899).
3) Comptes rendus **130**. 647—650.
4) Ib. **130**. 1010—1012.
5) Ib. **130**. 1154—1157.
6) Proc. Roy. Soc. Lond. **66**. 75—79.
7) Comptes rendus **130**. 1178—1179.

trisch angeordneter Draht ist, so setzt sich der Niederschlag naturgemäss fast nur auf der Innenseite des Konus ab, so dass die Aussenseite fast ganz unbenutzt bleibt. Hollard[1] vermeidet dies dadurch, dass er auch die Aussenseite des Konus mit einem Drahtsystem umgiebt, das mit dem centralen Draht, der meist spiralig gewickelt sein wird, natürlich leitend verbunden ist. Es ist bei dieser Anordnung möglich, die Elektroanalysen in kürzerer Zeit durchzuführen. Noch zweckmässiger dürften allerdings die Drahtnetzcylinder sein, durch welche hindurch die Stromlinien sich so vertheilen, dass auch die Aussenseite benutzt wird. Nach den Erfahrungen des Verfassers[2] setzen sich Kupfer und Bleisuperoxyd am besten auf mattirten Elektroden ab, Antimon, Nickel und Kobalt aber auf polirten Flächen, während beim Silber die Beschaffenheit der Oberfläche ohne Einfluss ist.

Im vorigen Jahre wurde über einen Vorschlag Cl. Winkler's berichtet[3], bei elektroanalytischen Bestimmungen Netzelektroden anzuwenden, und der Referent erwähnte nebenbei, dass er die Vorzüge solcher Elektroden auf Grund mehrjähriger Erfahrung bestätigen könne. Sowohl gegen Cl. Winkler wie auch gegen den Referenten hat nun Heinrich Paweck[4] geltend gemacht, dass ihm die Priorität der Anwendung von Netzelektroden in der Elektroanalyse zustehe. Clemens Winkler[5] hat dann auch ausdrücklich auf die Priorität verzichtet, F. W. Küster[6] jedoch konnte den Nachweis führen, dass er lange vor Paweck die Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse publizirt hat. Der von Paweck so schmerzlich vermisste publizistische Beweis liegt nämlich in einer aus dem Nernst'schen Institut hervorgegangenen Doktordissertation vor, die Paweck entgangen ist.

B. Neumann[7] hat die seit dem Jahre 1897 erschienen Arbeiten über Elektroanalyse zusammengestellt und die Verfahren bezeichnet, die nach seiner Erfahrung wirklich brauchbar sind.

Für die quantitative elektroanalytische Bestimmung des Wismuths stellt Dmitry Balachowsky[8] folgende Bedingungen auf.

1) Bull. Soc. chim. Paris (3) **23**. 291—292.
2) Ib. (3) **23**. 292—300.
3) Dieses Jahrb. **6**. 240 (1899).
4) Chem. Ztg. **24**. 855—856.
5) Ib. **24**. 985—986.
6) Ib. **24**. 906.
7) Ib. **24**. 455—458.
8) Comptes rendus de l'Acad. **131**. 179—182.

1. Schwach saure Lösung. 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Cl, Br oder J. 3. Kleine Stromdichte (höchstens 0,06 Amp. pro Quadratdecimeter). 4. Matte Elektrode. 5. Zusatz von Harnstoff oder Aldehyd. Wählt man die Stromdichte zu gross, so oxydirt sich das Metall leicht, während es bei richtiger Stromdichte völlig oxydfrei bleibt. Eine grössere Anzahl Analysenbelege zeigt die Brauchbarkeit der Methode.

1. 10 Versuche: 0,6 bis 1,07 g $Bi_2(SO)_3$, 5 bis 7 ccm HNO_3, 150 ccm H_2O, 3,5 bis 5 g $CO(NH_2)_2$, $t = 60$ bis 70°, 1,7 bis 2 Volt $ND_{100} = 0,04$ bis 0,06, Zeitdauer 6 bis 10 Std. gaben Fehler zwischen — 0,7 und + 0,7 %, sowohl in einer reinen, als auch in einer verkupferten Platinschale. 2. 0,6 bis 1 g $Bi_2(SO_4)_3$, 5 bis 7 ccm HNO_3, 120 ccm H_2O, 8 bis 10 ccm CHOH oder CH_3COH bei gleicher Spannung, Stromstärke und Temperatur ergaben ebenso gute Resultate. 3. 1 bis 1,5 g $Bi(NO_3)_5 5H_2O$, 5 ccm HNO_3, 120 ccm H_2O, 15 ccm HCOH oder CH_3COH ergeben bei gleicher Temperatur, Spannung und Stromdichte in 6 bis 10 Stunden Fehler von + 1,5 bis — 0,75 %.

Nach Dmitry Balachowsky[1] gelingt die elektroanalytische Bestimmung des Cadmiums unter folgenden Bedingungen: 1. In einer mit Kupfer vorher elektrolytisch bedeckten Platinschale werden 1,5 bis 2 g Cadmiumsulfat in 150 ccm Wasser gelöst. Auf 1 g Salz werden 5 ccm Essigsäure hinzugethan und die Lösung bei 60° mit 2,8 Volt und 0,004 Amp./qcm zu Anfang und 3,5 Volt und 0,006 Amp./qcm am Schluss elektrolysirt. Der Niederschlag ist gut haftend, lässt sich auch nach Stromunterbrechung leicht auswaschen und bleibt, mit Alkohol und Erwärmung auf 100° getrocknet, tagelang an der Luft oxydfrei. Beleganalysen, die in 8 bis 10 Stunden gemacht waren, zeigen eine Genauigkeit von + 0,15 bis — 0,6 %. 2. 2 g ($CdSO_4 + \frac{8}{3} H_2O$) gelöst in 150 ccm H_2O, Zusatz von 3 g Harnstoff; 0,003 Amp./qcm, 2,5 Volt; 40 bis 60° C.; polirte Platinschale; 10 bis 12 Stunden, Fehler — 0,02 bis + 78 %. Auswaschen nach Stromunterbrechung wie oben. Platinschale ohne Kupferüberzug. 3. 2 g Cadmiumsulfat, 120 ccm Wasser, 3 ccm Form- oder Acetaldehyd auf 1 g Salz, polirte Platinschale ohne Kupferbeschlag. Spannung 2,5 bis 3,3 Volt, Stromdichte 0,004 bis 0,006 Amp./qcm. Man erwärmt leicht bis 50° und wäscht ohne Stromunterbrechung aus. Die Schale lässt sich leicht reinigen mit Salpetersäure. Anwesenheit von viel Salpetersäure, von Chlor, Brom oder Jod ist schädlich. Bei 8 bis 12 Stunden Analysendauer Fehler von — 0,9 bis + 0,4 %.

1) Comptes rendus de l'Acad. **131**. 384—387.

Die Analyse des Industriekupfers führt A. Hollard[1] wie folgt durch. 10 g des Metalles werden von Fett und mechanisch beigemengtem Eisen befreit und in einem Becherglase (18 cm hoch, 6½ cm Weite) mit 20 ccm Schwefelsäure, 30 ccm Salpetersäure und so viel Wasser in der Hitze gelöst, dass die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Affinirtes Kupfer löst sich vollständig, während die anderen Kupfersorten Rückstände lassen. Nach dem Verdünnen auf 300 ccm wird mit einem Strome von etwa 1 Amp. elektrolysirt. Ist die Ausfällung des Kupfers beendet, so taucht man die Kathode nach einander schnell zweimal in zwei Gefässe mit destillirtem Wasser, spült mit Alkohol ab und trocknet 10 Minuten lang bei 90°. Enthält das Kupfer irgend beträchtliche Mengen Arsen und Antimon, was in der Regel der Fall ist, so muss man die Elektrolyse unterbrechen, schon ehe alles Kupfer ausgefällt ist, um erst das Antimon und Arsen zu entfernen, da sie sonst mit dem letzten Kupfer zur Abscheidung gelangen. Silber und Antimon werden aus Cyankaliumlösung, Nickel und Kobalt aus Ammoniaklösung elektrolytisch gefällt, Eisen wird mit Jod titrirt, Gold als Metall gewogen, Blei elektrolytisch als Superoxyd abgeschieden.

Blei in Blei und Kupfer enthaltenden Mineralien mit kalkiger Gangart bestimmt Georges Gueroult[2] nach dem Lösen in Salpetersäure durch Elektrolyse. Das an der Kathode abgeschiedene Kupfer wird direkt gewogen, das Bleisuperoxyd an der Anode jedoch wird in Salpetersäure oder Salzsäure unter Zusatz von Zucker gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und als Sulfat gewogen.

Um Blei in Sulfat, Chromat oder Bleigläsern zu bestimmen, verfährt C. Maric[3] wie folgt. Um das Bleisulfat in der Salpetersäure löslich zu machen, wird Ammoniumnitrat zugesetzt, und zwar braucht man für 0,3 g Sulfat etwa 5 g Ammoniumnitrat. Nach dem Lösen wird mit Wasser verdünnt und in bekannter Weise bei 60 bis 70° elektrolysirt. Ebenso wird mit dem Bleichromat verfahren, hier braucht man aber für 0,5 g nur etwa 2 g Ammoniumnitrat. Die Bleigläser werden mit Flusssäure aufgeschlossen, unter Zusatz von so viel Schwefelsäure, dass die Blasen durch diese gebunden werden können. Weiter wird verfahren, wie oben beim Sulfat angegeben ist.

---

1) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **23**. 292—300.

2) Ann. Chim. anal. appl. **5**. 372—373.

3) Comptes rendus de l'Acad. **130**. 1032—1033; Bull. Soc. Chim. Paris (3) **23**. 563—564.

Gegenwärtig werden für maschinentechnische Zwecke Blei, Kupfer, Antimon und Zinn enthaltende Legirungen hergestellt, die „Weissmetall“ genannt werden. Sie enthalten durchschnittlich 80% Blei und etwas Kupfer, ausserdem 6% Antimon und 12% Zinn, oder aber 12—15% Antimon und 3—5% Zinn. H. Nissenson[1] hat eine schnelle und genaue elektroanalytische Methode für diese Legirungen ausgearbeitet. 1 g der Substanz wird bei niedrigem Antimongehalt mit 2 g Weinsäure, bei hohem Antimongehalt mit 4 g Weinsäure und 12 ccm Wasser versetzt, bis zur Lösung mit 4 ccm Salpetersäure 1,4 erwärmt und dann mit 4 ccm konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Bildung rother Dämpfe aufgehört hat. Jetzt wird sofort die Flamme entfernt und etwas kaltes Wasser zugesetzt. Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit 50 ccm kalt gesättigter Schwefelnatriumlösung aufgekocht und vom Kupfer abfiltrirt. Das Antimon wird nun durch einen Strom von etwa 3 Volt und 1½ Ampère abgeschieden. Aus der zurückbleibenden Lösung wird das Zinn nach Zusatz von 25 g Ammonsulfat ebenso elektrolytisch gefällt. Die Resultate sind gut.

Arthur Hiorus[2] hat bei der elektroanalytischen Bestimmung des Mangans in Manganerzen als Superoxyd gute Resultate erhalten, wenn die Lösung stark(?) salpetersauer und 60° warm war, jedoch nur, wenn die zu fällende Menge Mangan nicht mehr als 0,03 g betrug. Der Strom ist klassischer Weise durch die Angabe definirt, dass man ein Bunsenelement 12 Stunden lang wirken lässt.

Zur Bestimmung des Nickels in Nickelerzen trennt A. C. Langmuir[3] das Eisen vom Nickel durch wiederholte Fällung der oxydirten Lösung mit Ammoniak und fällt das Nickel elektrolytisch. Interessant ist, dass der grösste Theil des Eisenchlorides vor der Fällung aus stark salzsaurer Lösung durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird.

1) Chem. Ztg. **23**. 868—869.
2) Chem. News **81**. 15.
3) Journ. Am. Chem. Soc. **22**. 102—106.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

Wer sich die Mühe nimmt, die Patentlisten der letzten Jahre auf dem Gebiete der galvanischen Elemente durchzusehen, der findet darin gewissermaassen als Stammgäste einige „Erfinder", die nicht müde werden, an einigen längst bekannten Arten von Elementen immer und immer wieder mehr oder minder zwecklose, aber patentfähige Aenderungen anzubringen. Massenhafte Verwendung finden heutzutage galvanische Elemente nur noch in der Telegraphie und Telephonie sowie im Signalwesen im weitestem Sinne; und was hier gebraucht wird, sind Zellen für ganz schwache Ströme und von langdauernder Wirksamkeit, Schwachstromelemente nach Art der Postelemente, Leclanché-Elemente und Trockenelemente; von diesen letzten vielleicht abgesehen, dürften wesentliche Verbesserungen überhaupt nicht mehr zu erwarten sein. Eine grosse Aufgabe bleibt freilich noch zu lösen bei den Brennstoffelementen, welche bezwecken, auf irgend einem technisch gangbaren Wege die chemische Energie der Kohle unmittelbar in elektrische Energie umzuwandeln. Aber die Bearbeitung gerade dieses wichtigen Problems ruht nahezu ganz, vermuthlich weil die der Lösung entgegenstehenden Schwierigkeiten zur Zeit fast unüberwindlich erscheinen.

Ch. Vallot und E. Pauze (Engl. Patent Nr. 26747, 1898) stellen metallisirtes Papier oder ebensolche Pappe dadurch her, dass sie in die Papiermasse geeignete Metallpulver bringen. Es soll dann mit diesem Material unter Anwendung von Salzwasser eine Kette zur Heilung von Kopfschmerz oder Migräne gläubiger Gemüther gebaut werden.

Th. Machin und E. Cake (Engl. Patent Nr. 17741, 1898) bringen mit ihrer Erfindung die alten Zeiten in Erinnerung. Sie konstruiren aus Zink- und Kupferplatten in grosser Zahl (parallel geschaltet) mit einer Säure als Erreger eine Batterie für starke (!)

Ströme. Die Zellen von Volta, Wollastone, Hare leben also wieder auf.

M. L. Severy (Am. Pat. Nr. 620855, 1899) konstruirt sehr umständlich eine Oxydationskette und nennt sie gemäss ihrer Anwendung „thermochemische Batterie". Zwei wannenförmige Aluminiumgefässe und ein ebenso geformtes Thongefäss stehen ineinander. In dem unteren Zwischenraume befindet sich $12^1/_2$ prozentige Salpetersäure, in dem oberen 60 prozentige Natriumphosphatlösung. Wird nun das System von oben her erwärmt, so soll Strom entstehen. Es kann zum Erhitzen Sonnenwärme benutzt werden, besser jedoch wirkt stärkeres Erwärmen durch Dampf.

H. de Rufz de Lavison (Engl. Patent Nr. 16172, 1898) nennt seine Abänderung des Daniell'schen Elemente sein „Element mit Heissluft-Depolarisation". Die übliche Thonzelle ist durch Pergamentpapier ersetzt, und ausserdem sind am unteren Ende der Kupferplatten Röhren mit sehr feinen Oeffnungen angebracht, durch welche Luft von 30 bis 60° C. eingeblasen werden kann. Ein solches Element von zehn Plattenpaaren (Zn, Cu) 15×19 cm und 9 l fünfprozentiger Kupfersulfatlösung (mit Vorrathsraum für Kupfersulfatkrystalle) soll bei 1 Volt 50 Amp. und bei 0,6 Volt 200 Amp. während vier Stunden liefern, das Zink soll sich nicht mit Kupfer überziehen und der Kupferverbrauch soll nur $^1/_3$ desjenigen im Daniell-Element sein. Den nämlichen Gedanken hat Rufz de Lavison schon in dem D. R. P. Nr. 94141 niedergelegt und hier mehrere Ausführungsformen eingehend beschrieben; siehe dieses Jahrb. 4. (1897) 186—188.

W. Borchers berichtet (Z. f. Elektroch. 7. 149) über neuere Ausführungsformen von Zink-Kupfer- und Zink-Blei-Elementen System Jeanty, welche die Comp. Electrochimique auf der Pariser Weltausstellung vorgeführt hatte.

Die als Lösungspole dienenden (nicht amalgamirten) Zinkplatten sind zwischen langen, mit Kupferblech ausgekleideten Trögen angeordnet. Die Kupferblech-Auskleidung der letzteren bilden die Anoden. Die Tröge selbst sind wie die Zinken einer Gabel an einen mit Kupfervitriol gefüllten Behälter angesetzt, mit welchem sie durch kleine Röhren in Verbindung stehen. Zur Aufnahme dieses aus fünf Zink- und sechs Kupferpolen bestehenden Elektrodensystems nebst zugehörigem Vitriolbehälter dient ein hölzerner, mit wasserdichter, isolirender Auskleidung versehener Kasten, welcher zur Inbetriebsetzung des Elementes bis über die Elektroden mit Wasser gefüllt wird. Die sehr sauber ausgeführten Elemente sind zu Batterien in Schränken angeordnet und eignen sich besonders dort, wo für

kleine Beleuchtungsanlagen und andere elektrische Haus- und Laboratoriumseinrichtungen die Aufstellung und der Betrieb von Motoren und Dynamos auf Schwierigkeiten stossen würde. Bei den von ihr in Paris ausgeführten Anlagen übernimmt die Gesellschaft die volle Instandhaltung der Batterien gegen Ueberlassung des ausgefällten Kupfers und Bezahlung des erforderlichen Kupfervitriols.

In einem anderen Elemente derselben Gesellschaft soll das als Abfallprodukt käufliche Bleisulfat dadurch nutzbar gemacht werden, dass es, mit einem von den Ausstellern nicht genannten Bindemittel um Kupferdrähte zu cylindrischen Stäben gepresst, als Elektrode und Elektrolyt an Stelle der Kupferelektroden und des Kupfervitriols des oben beschriebenen Elementes verbraucht wird. Ungünstig ist hierbei die unvollkommene Depolarisation und die geringe elektromotorische Kraft von nur 0,45 bis 0,5 Volt.

W. Ch. Callmann (Engl. Pat. Nr. 14300, 1899) lässt sich eine Abart des deutschen Reichspost-Elementes schützen; gegenüber der gebräuchlichen Form bietet die Erfindung wohl keinerlei Vortheile.

W. G. Heys (Engl. Pat. Nr. 26026 und 26116, 1898) konstruirt Elemente nach Art des Daniell'schen mit einer Vorrichtung zum Ablassen verbrauchter Schwefelsäure, bezw. Zinksulfatlösung.

Noch häufiger als das Daniell- wird das Leclanché-Element „nachempfunden“.

A. J. Boult (Engl. Pat. Nr. 17588, 1898) lässt sich eine Variation des Leclanché-Elementes patentiren; als Elektrolyt dient eine Lösung von Zinksulfat und Ammoniumsulfat, als Depolarisator eine Umhüllung der Kohle mit Braunstein oder Bleisuperoxyd.

Das Wesentliche der Erfindung von J. A. Pfannenberg (Engl. Pat. Nr. 10911, 1899) besteht darin, dass die Elektroden des Zink-Kohle-Salmiak-Elementes möglichst nahe zu einander gebracht sind.

H. J. Haddan (Engl. Pat. Nr. 24308, 1898) beschreibt ein Zink-Kohle-Salmiak-Braunstein-Element ohne irgend welche erkennbaren Vortheile dieser Neukonstruktion.

Auch das seit vielen Jahren in den verschiedensten, den besonderen Zwecken angepassten Formen im Handel zu beziehende Chromsäureelement lässt die Erfinder nicht schlafen.

A. J. Boult (Engl. Pat. Nr. 17258, 1898) baut ein solches mit Diaphragma. Sonderbar ist die Verwendung zweier parallel geschalteter Kohlecylinder; in Folge dessen muss der Erfinder eine

eigenartige Doppelcylinder-Thonzelle herstellen, wodurch der praktische Wert des Elementes sicherlich nicht gewinnt.

Die Erfindung von J. Y. Johnson (Engl. Pat. Nr. 22461, 1898) betrifft eine recht kompendiös gebaute Zink-Kohle-Chromsäurebatterie mit Cirkulationsvorrichtung für zwei Flüssigkeiten.

J. Benedict (Engl. Pat. Nr. 16556, 1898) bringt eine Abart der Chromsäurebatterie mit recht komplizirter Anordnung der Elektroden und empfiehlt sie für Beleuchtungszwecke.

Keinerlei Fortschritte sind auf dem Gebiete der Depolarisationsmittel zu verzeichnen.

H. Blumenberg, (Engl. Pat. Nr. 21364, 1898) findet in dem Kaliumchlorat einen neuen Depolarisator; leider ist Kaliumchlorat schon lange als schlechtes Depolarisationsmittel bekannt.

Ch. Levetus (Engl. Pat. Nr. 22070, 1898) verwendet Stickoxyde, salpetrige Säure, Nitrite und Nitrosylschwefelsäure als Depolarisationsmittel. Besonderen Werth legt der Erfinder auf die Benutzung gasförmiger Stickoxyde.

Nach dem D. R. P. Nr. 105282 (1899) von F. E. Singer soll ein auf die Kohle galvanischer Elemente aufgetragener dünner Cementüberzug das Ansetzen festhaftender Niederschläge, namentlich bei Braunsteinelementen, verhindern, ohne die Stromerzeugung merklich zu hemmen.

Wie bereits erwähnt, besitzen gute Trockenelemente erheblichen technischen Werth; von den im Berichtsjahre bekannt gewordenen derartigen Neuerungen kann man dies freilich kaum behaupten. Auch hier wieder giebt das alte Leclanché-Element den Ton an.

Das Engl. Pat. Nr. 26476 (1898) von Ch. E. Burroughs betrifft ein Trockenelement mit Zink- und Kohleelektroden, Braunstein und Bleisuperoxyd als Depolarisatoren und Salmiak oder Chlorzink als Elektrolyt.

J. Wetter (Engl. Pat. Nr. 26351, 1898) beschreibt ein dem vorstehenden fast gleiches Element.

Das Trockenelement von J. Weiss (Engl. Pat. Nr. 10710, 1898) gehört gleichfalls zum Typus Zink | Chlorzink | Braunstein | Kohle; als Verbesserung ist ein Zusatz von Pottasche oder Soda zum Braunstein patentirt.

E. Baresch, R. Baresch und M. Tosler (Engl. Pat. Nr. 22115, 1898) wollen den inneren Widerstand der gewöhnlichen Leclanché-Trockenelemente durch eine Mischung von 30 Theilen Braunstein,

33 Theilen Graphit und 20 Theilen Salmiak erheblich verringern. Die Mischung ist um die Kohle herum in eine Thonzelle eingefüllt.

M. E. Fuld (Engl. Pat. Nr. 18847, 1898) hat das Element Zink | Kochsalz | Chlorsilber | Silber in sehr umständlicher Weise in ein Trockenelement umgewandelt.

Zu unsren Kenntnissen über Brennstoffelemente hatte früher W. E. Case einen interessanten Beitrag geliefert; dieses Jahrbuch **6.** (1899), 251—253. Auf Grundlage seiner damaligen Versuche beschreibt er nun in den Engl. Patenten Nr. 12171 und 12172 (1899) eine Oxydationskette: Eisenchlorür | Eisenchlorid mit Platinelektroden. Durch Einblasen von Luft soll das Eisenchlorür oxydirt werden. Die Eisenchloridlösung reduzirt er durch Schütteln mit Kohlepulver. Und ein solcher Apparat soll als brauchbare Stromquelle dienen!

Noch weiter geht W. S. Rawson im Engl. Pat. Nr. 24570 (1898); auch er will aus Brennstoffen mittels eines Elementes möglichst unmittelbar Electrizität gewinnen und lässt sich sogar die Verwendung des erzeugten Stromes zum Betriebe von Kompressionspumpen (!) schützen. Wie bei den meisten derartigen Versuchen, wird auch hier ein geschmolzenes Salz in einem eisernen Gefäss als Elektrolyt verwendet. Zu dem in einer porösen Zelle aus Magnesia befindlichen geschmolzenen Metall wird ein geeignetes Brennmaterial (Gas, Petroleum, Kohle) gegeben, in die Salzschmelze wird Luft eingeblasen. Ob das Element thatsächlich funktionirt und mit welchem Effekt, darüber schweigt sich der Erfinder aus.

Kohle in einem geeigneten Schmelzflusse als Lösungselektrode eines galvanischen Elementes verwendet auch J. L. Dobell nach dem D. R. P. Nr. 106231 (1899).

Ueber Normalelemente ist schon im I. Theile des Jahrbuches Bericht erstattet.

Liste der auf galvanische Elemente bezüglichen Patente.

Deutsche Patente.

F. E. Singer Nr. 105282.
Poppenburg Nr. 106025.
J. L. Dobell Nr. 106231.
Witzel Nr. 108153.
Siemens und Halske Nr. 108252.
Elektric.-Akt.-Gesellschaft Hydrawerk Nr. 108964.
Columbus-Elektric.-Ges. Nr. 114486.

Englische Patente.

Von 1898.

J. Weiss Nr. 10710.
H. de Rufz de Lavison Nr. 16172.
Benedict Nr. 16556.
Boult Nr. 17258 und 17588.
Machin und Cake Nr. 17741.
Fuld Nr. 18847.

Blumenberg Nr. 21364.
Levetus Nr. 22070.
E. Baresch, R. Baresch und Tosler Nr. 22115.
Haddan Nr. 24308.
Rawson Nr. 24570.
Heys Nr. 26026 und 26116.
Wetter Nr. 26351.
Burroughs Nr. 26476.
Vallot und Pauze Nr. 26747.

Von 1899.

Pfannenberg Nr. 10911.
Case Nr. 12171 und 12172.
Callmann Nr. 14300.
Vogt Nr. 17337.
Delafon Nr. 20471.
Siemens Brothers uud Co. Nr. 23813.

Amerikanische Patente.

Von 1899.

Severy Nr. 620855.
Anderson Nr. 638083.

Akkumulatoren.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten des Bleiakkumulators haben durch eine Anzahl wissenschaftliche Arbeiten, die bereits im I. Theile dieses Jahrbuches berücksichtigt sind, wesentliche Bereicherung erfahren. Hier möge nur an einige auch unmittelbar technisch wichtige Stellen aus einigen dieser Arbeiten erinnert sein.

Die hohe elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators von etwa 2 Volt muss auffallen, wenn man bedenkt, dass verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinelektroden schon bei 1,7 Volt eine schwache, bei 1,9 Volt eine kräftige Knallgasentwicklung giebt. Bei Kenntniss dieser Thatsache sollte man daher, wie W. Nernst und F. Dolezalek in der Z. f. Elektroch. **6**. 549 ausführen, vermuthen, dass es ausgeschlossen sei, mittels wässeriger Lösungen einen Akkumulator herzustellen, dessen elektromotorische Kraft über 1,7 Volt liegt, da bei dieser Spannung der Elektrolyt in seine Bestandtheile zerfällt. Ersetzt man jedoch die Platinelektroden durch solche aus Blei, so erhält man einen dauernden Strom erst bei einer Klemmenspannung von etwa 2 Volt, und die Produkte der Elektrolyse sind nicht Wasserstoff und Sauerstoff, sondern Blei und Bleisuperoxyd. Erst wenn die Spuren vorhandenen Bleisulfates verbraucht sind, tritt bei einer Spannung von etwa 2,3 Volt die Gasentwicklung ein. Die Bildung von Blei und Bleisuperoxyd aus Bleisulfat erfolgt in diesem Fall bei einer bedeutend kleineren Spannung als die Zersetzung des Wassers. Die Elektrolyse liefert also von den möglichen Produkten nicht die mit dem geringsten Arbeitsaufwand zu gewinnenden, sondern solche mit einem erheblich grösseren Energieinhalt, nämlich $Pb + PbO_2$, anstatt Knallgas. Die Erklärung für dieses abnorme Verhalten des

Bleies, durch welches offenbar erst die Möglichkeit gegeben ist, einen Akkumulator von 2 Volt herzustellen, liegt in der Thatsache, dass zur Entwicklung von Wasserstoffgasblasen an Bleiflächen eine erheblich grössere Arbeit erfordert wird als an Platinflächen. An Quecksilberflächen erfolgt die Wasserstoffentwicklung noch weit schwieriger als an solchen aus Blei; es ist also hier noch eine bedeutend grössere Ueberspannung nothwendig und daher rührt es, dass die Kapacität eines Bleiakkumulators durch Zusatz von Quecksilbersalzen beträchtlich erhöht wird, eine Erscheinung, die man durch Erfahrung schon längst kannte (vergl. D. R. P. Nr. 75555 von 1893). Denn die Bleiplatten werden durch den Quecksilbersalzzusatz amalgamirt, die Wasserstoffentwicklung kann erst bei einer entsprechend höheren Spannung erfolgen und deshalb betheiligt sich ein grösserer Theil der aktiven Masse an der chemischen Umsetzung.

Zu einer, allerdings einstweilen technisch nicht verwerthbaren Lösung des Problems der direkten Umwandlung von Wärme in Elektricität auf einem bisher noch unbetretenen Wege gelangt F. Dolezalek gelegentlich einer Untersuchung über den Temperaturkoeffizienten des Bleiakkumulators (Z. f. Elektroch. **6.** 517—519). Er findet, dass auch für hochverdünnte Schwefelsäure die elektromotorische Kraft eine lineare Funktion der Temperatur ist, wie dies die Fig. 53 ersehen lässt, welche die Veränderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur bei 0,0005 normaler Säure darstellt. Ein Blick auf diese Figur zeigt gleichzeitig, dass man bei Verwendung sehr verdünnter Säure aus dem Akkumulator ein sehr wirksames Thermoelement machen kann, indem man zwei mit solcher Säure gefüllte Batterien gegeneinander schaltet und die eine auf einer niedrigen Temperatur von vielleicht 10° C., die andere dagegen auf einer höheren von beispielsweise 100° C. erhält. Man gewinnt dann eine beliebig verwendbare Spannung von 0,6 Volt auf jede Zelle. Ist die kalte Batterie entladen, so ist die warme aufgeladen und man braucht jetzt nur die erstere zu erwärmen und die letztere abzukühlen, um das System zu befähigen, auf Kosten der zugeführten Wärme von Neuem wieder Strom zu liefern u. s. w.

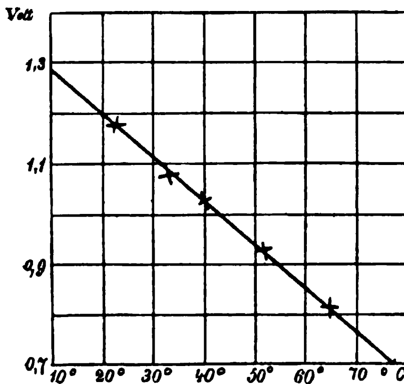


Fig. 53.

Wenn auch ein mit so verdünnter Säure gefüllter Akkumulator kein technisch brauchbarer Apparat ist, so erscheint es doch recht wohl möglich, dass sich der hohe Temperaturkoeffizient auch mit einem geeigneten praktisch verwendbaren Elektrolyten wird erzielen lassen. Das Bleisuperoxyd-Blei-Element wäre dann nicht nur ein vortrefflicher Akkumulator, sondern gleichzeitig ein ausgezeichneter Stromgenerator, welcher die Dampfmaschine zur Elekticitätserzeugung überflüssig machen würde.

In einer Veröffentlichung über Bleidisulfat $Pb(SO_4)_2$ (Z. f. Elektroch. 7. 343—347) weisen K. Elbs und F. Fischer auf die Bedeutung dieses Salzes für den Bleiakkumulator in einer ganz bestimmten Richtung hin. Wenn in Folge zu geringer Porosität der aktiven Masse oder übertrieben hoher Ladestromdichte das spez. Gewicht der Säure im Innern der positiven Platte über 1,65 steigt, so ist das entstehende Bleidisulfat beständig; es bildet sich auf dem metallischen Bleigerüste keine metallisch leitende und deshalb schützende Schicht von Bleisuperoxyd, sondern in der Säure lösliches Bleidisulfat, wodurch der Bleikern einfach als lösliche Anode wirkt. Zum Theil setzt sich das Bleidisulfat mit dem Blei zu Bleisulfat um:



$$Pb(SO_4)_2 + Pb = 2\,PbSO_4;$$

überwiegend aber liefert es mit der hinzudiffundirenden verdünnten Säure durch hydrolytische Spaltung Bleisuperoxyd. Das so entstandene Superoxyd ist aber nicht krystallin und festhaftend, sondern gelatinös-schlammig. Die Folge der geschilderten Vorgänge ist einerseits ein rasches Anfressen des Bleigerüstes, andererseits eine Störung des Zusammenhaltes zwischen dem harten Bleisuperoxyd der aktiven Masse und dem Bleiträger durch zwischengelagerten Superoxydschlamm, und aus beiden Gründen eine rasche Zerstörung der positiven Platten.

K. Elbs hat Versuche mitgetheilt über die Beeinflussung der Angaben eines Voltameters, wenn man es statt mit reiner Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,175 mit solcher beschickt, die einen geringen Eisengehalt hat (Z. f. Elektroch. 7. 261).

Zwei Knallgasvoltameter mit blanken Platinelektroden, das eine mit reiner, das andere mit eisenhaltiger Schwefelsäure gefüllt, wurden in den gleichen Stromkreis eingeschaltet und die gelieferten Knallgasmengen miteinander verglichen.

Die folgende Tabelle lässt die bei Zimmerwärme mit reiner Schwefelsäure von 1,175 spez. Gewicht erhaltenen Ergebnisse leicht übersehen.

Eisengehalt der Säure	Stromdichte auf 1 qdm	Knallgasverlust
1%	2,230	48,3%
	0,920	64,3 „
	0,228	97,4 „
0,1%	6,4	3,0 „
	4.9	3,6 „
	2,27	7,2 „
	1,123	11,9 „
	0,366	24,1 „
	0,355	25,1 „
0,01%	2,217	1,7 „
	1,150	1,9 „
	0,360	6,3 „

Verwendet man statt starker Platinbleche formirte Bleiplatten, so ändern sich die Werthe wenig. Die Anwendung dieser Versuche auf den Betrieb der Akkumulatoren liegt auf der Hand: Die Schwefelsäure für Akkumulatorenfüllung soll nicht nur frei sein von solchen Verunreinigungen, die sich durch Schwefelwasserstoff ausfällen lassen, wie Kupfer und Arsen, sondern sie darf auch kein Eisen, überhaupt keine Metalle mit wechselnder Werthigkeit enthalten. Für das Mangan ist dies schon längst bekannt, und v. Knorre hat hierüber besondere Versuche angestellt (Z. f. Elektroch. **3**. 362). Was das Eisen anbelangt, so zeigen die oben erwähnten Untersuchungen seinen schädlichen Einfluss auf den Nutzeffekt der Akkumulatoren schlagend. Thatsächlich verlangt man meist auch heute schon für die Akkumulatorenfüllung eisenfreie Schwefelsäure. Es fragt sich nur noch, bis zu welcher Grenze diese Forderung berechtigt ist; denn bei den aussergewöhnlich scharfen Reaktionen auf Eisen, die wir besitzen, findet man Spuren von Eisen fast in jeder Schwefelsäure. Dazu kommt, dass auch solche Säure, welche ursprünglich eisenfrei in die Akkumulatoren eingefüllt worden ist, nach längerer Zeit Eisen enthält, mag dies durch den unvermeidlichen Staub oder durch die Platten hineingerathen sein. Aus den Versuchen, die allerdings noch ausgedehnt werden müssen, lässt sich schliessen, dass Säure mit weniger als 0,01% Eisengehalt keinen praktisch in Betracht kommenden Einfluss ausübt. Ob der thatsächlich vorhandene Eisengehalt unter dieser Grenze liegt, lässt sich rasch auf folgende Weise feststellen: Eine Probe von etwa 10 bis 15 ccm der Säure übersättigt man mit wässerigem Ammoniak; entsteht nach Verlauf einiger Minuten keine Trübung durch Eisenoxydhydrat, so

enthält die Schwefelsäure höchstens 0,008 % Eisen. Säure von 0,005 % Eisengehalt färbt sich noch sofort blau mit Ferrocyankalium, bezw. roth mit Rhodankalium. Falls also eine Akkumulatorensäure mit Ferrocyankalium und Rhodankalium Eisenreaktion giebt, nicht aber mit Ammoniak, so dürfte sie hinsichtlich ihres Eisengehaltes nicht zu beanstanden sein.

Mit diesem durch Laboratoriumsversuche gefundenen Grenzwerthe stimmt der technisch festgestellte, aber bisher nicht allgemein bekannte genau überein. Die Akkumulatorenfabrik-Akt.-Ges. Hagen i. W. schreibt nämlich vor, dass die Akkumulatorenschwefelsäure nicht mehr als 0,008 % Eisen enthalten darf (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 262).

Die Berichterstattung über die **Vorschläge zur technischen Herstellung von Akkumulatoren** kann kurz gefasst sein. Denn im heutigen Bleiakkumulator werden die Neuerungen im Wesentlichen nicht mehr mit Hilfe der Elektrochemie geschaffen; sie bestehen meist in Verbesserungen des mechanischen Elektrodenaufbaues und in der Konstruktion von Maschinen zur Erzielung dieser Vortheile. Anforderungen der verschiedensten Art, schnelles Laden im einen Falle, schnelle Entladung im andern Falle, Verwendung für stehende Anlagen, für Fahrzeuge und dergl. mehr, in allen Fällen aber möglichst hohe Kapacität, haben die Arten der Elektroden und die Wege ihrer Herstellung zu einer überraschenden Mannigfaltigkeit entwickelt; sie haben aber gleichzeitig diese Technik aus dem Arbeitsfelde des Elektrochemikers in dasjenige des Elektrotechnikers und Maschinenbauers verpflanzt. Dazu kommt noch, dass gewisse Vorschläge sich immer und immer wiederholen, namentlich in Engl. Patenten; dies rührt von dem Mangel eines Vorprüfungsverfahrens auf Neuheit im englischen Patentgesetze her. Wurde doch kürzlich durch einen Ausschuss festgestellt, dass von den innerhalb des letzten Jahrzehnts in Grossbritannien ertheilten Patenten

57,6 % wirklich neue Erfindungen betrafen,
6,7 % sich vollständig und
35,3 % sich theilweise mit früheren Patenten deckten und
0,3 % Erfindungen schützten, die längst Gemeingut geworden

sind, dass somit ungefähr 42 % der Engl. Patente nicht als neu gelten konnten.

Wie bereits erwähnt, betrifft die Mehrzahl der Patente Neuerungen an Trägern für die aktive Masse. Das D. R. P. Nr. 104243 (1898) der Akkumulatoren- und Elektricitätswerke-Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co. beschreibt Gitterplatten und eine

Gussform zu ihrer Herstellung. Eine grosse Anzahl kleiner dreieckiger Gebilde aus Blei sind wechselweise so gelagert, dass jeweils die Spitze des einen der Grundfläche des andern benachbart ist (Fig. 54).

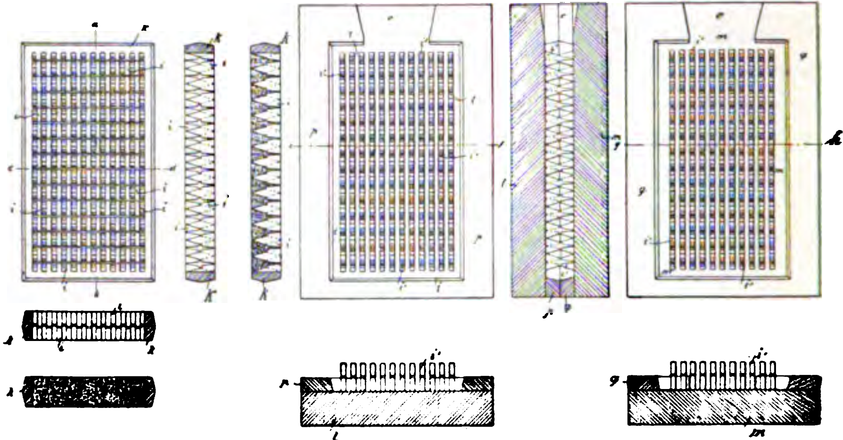


Fig. 54.

Fig. 55.

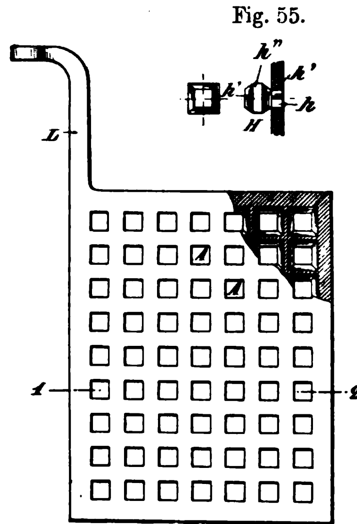


Fig. 56.



Fig. 57.

Das Gitter ähnelt dem alten Watt-Gitter. Mit diesem D. R. P. stimmt das Engl. Pat. Nr. 1324 (1899) derselben Firma überein. Originalität kann man dem Engl. Pat. Nr. 1844 (1899) von L. Champagne nicht absprechen. Eine Platte ist von Hohlräumen gitterförmig durchsetzt, die nach innen einen grösseren Durchmesser haben als an der Aussenfläche der Platte, dadurch soll das Herausfallen der Masse vermieden werden. Die Besonderheit liegt in der Herstellung aus einem Guss. Die Form wird folgendermaassen hergestellt. Auf einem Metallblock ist eine Kupferplatte montirt mit so viel Löchern, als die Platte Hohlräume haben soll; darauf eine zweite von der Dicke der zu giessenden Platte, dem entsprechenden Ausschnitt für die Platte und einer Rinne für die Polstücke, darüber endlich eine Asbestfütterung und ein weiterer Block mit Oeffnung für Eingiessen der Schmelze. Der Hohlraum für die Platte ist nun von

Kalkstücken *H* durchsetzt, deren Form ein Durchschnitt veranschaulicht: Der Stiel *h* wird in die Löcher der Kupferplatte eingesetzt (Fig. 55 und 57), das Stück *h''* befindet sich zwischen den Wänden der Form. Nach dem Guss werden die Kalkstücke mit Säure entfernt, und die Platte hat nun Hohlräume von der Form des Kalkstückes *H*, wie der Durchschnitt durch einen Theil der Platte von oben (Fig. 56) zeigt. Theure Platten!

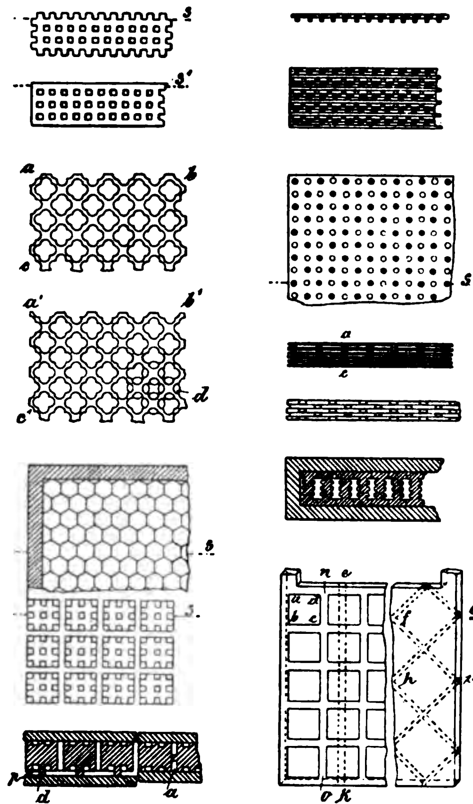


Fig. 58.

Gleichfalls auf Gitterplatten beziehen sich die D. R. P. Nr. 105145 von L. G. Leffer und Nr. 106762 von A. Pallavicini, sowie die Engl. Pat. Nr. 5099 (1900) von E. Goller und Nr. 8319 (1898) von K. Krebs. Wie die Fig. 58 zeigt, hält es bei dem letzten schwer, herauszufinden, was neu sein soll.

In den letzten Jahren haben mehrere Erfinder Akkumulatoren aus übereinandergestellten Trögen aufgebaut, welche die aktive Masse tragen und als doppelpolige Elektroden arbeiten. Solche Trogbatterien

werden beschrieben von A. Tribelhorn (D. R. P. Nr. 115053, Zusatz zu D. R. P. Nr. 100776 und Engl. Pat. Nr. 15426, 1899), von v. d. Poppenburg (D. R. P.Nr. 107725) und von Gumiel (Engl. Pat. Nr. 5528, 1900).

Nach dem D. R. P. Nr. 103360 von Ch. Alker und P. Mennesier werden Streifen aus Bleiblech mit halbkugelförmigen Vertiefungen versehen, ineinander gefaltet und zu Trägern vereinigt (Fig. 59).

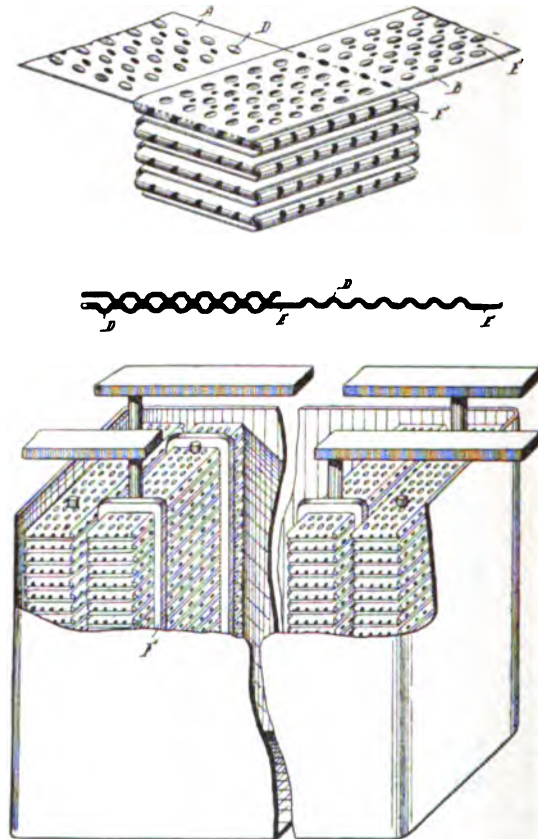
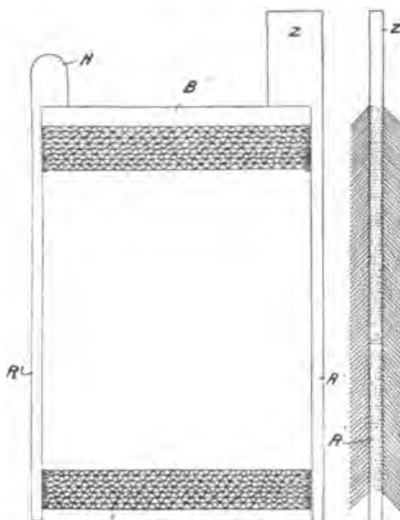


Fig. 59.

W. W. Hanscom und A. Hough (Engl. Pat. Nr. 20986 von 1900) pressen die aktive Masse mittes eines ausführlich beschriebenen Apparates in Cylinder, die der Länge nach mehrfach durchbohrt sind, um die Oberfläche zu vergrössern. Die Cylinder werden in geeigneter Weise am Rande (d. h. dem Mantel des Cylinders) zu metallischem Blei reduzirt, dann nebeneinander angeordnet und durch Zwischengiessen von Blei zu einer Platte verbunden. Die aktive

Masse ist hier nicht von dem Bleirahmen bedeckt und ihre Oberfläche durch die Durchbohrungen vergrössert.

O. Lindner (D. R. P. Nr. 104665) stellt negative Elektroden in folgender Weise her: dünne, schief gerollte Bleistreifen werden mit ebenen Streifen aus Blei abwechselnd zu einem Bündel vereinigt und solche Bündel zu Platten zusammengefügt; positive Platten werden ähnlich hergestellt, es werden nur die Streifen dachförmig angeordnet (Fig. 60).


Fig. 60.

Bei Herstellung der aktiven Masse sind kaum Fortschritte zu verzeichnen.

C. F. P. Stendebach benutzt luftfreies, schwammförmiges Blei (Engl. Pat. Nr. 8963, 1899), C. H. Boehringer & Sohn milchsaures Blei (D. R. P. Nr. 105056, Zusatz zu Nr. 95903).

E. Andreas (D. R. P. Nr. 108921) rauht die Bleiplatten mit einer Feilenhaumaschine auf; Marcel Wuillot (Engl. Pat. Nr. 23728 von 1899) erreicht eine ähnliche Wirkung durch Behandlung der Elektroden mit einem Sandstrahlgebläse.

Für die Haltbarkeit der positiven Masseplatten hat es sich zweckmässig erwiesen, sie in der Mitte mit einem Loche zu versehen; H. Strecker erhöht nach dem D. R. P. Nr. 106233 die Dauerhaftigkeit noch durch Einlage eines Ringes.

Zweifelhaft erscheint der Vorschlag des D. R. P. Nr. 107514 von H. Mildner und O. Pieschel, als Masseträger Aluminiumplatten zu verwenden, die an den nicht von aktiver Masse bedeckten Stellen durch einen Bleiüberzug geschützt sind.

Die Bestrebungen zur Herstellung von Nichtbleiakkumulatoren haben bisher noch zu keinem Erfolge geführt; was an neueren Erfindungen zur Zeit vorliegt, sind entweder längst als ungeeignet erkannte Konstruktionen oder nicht recht verständliche, aussichtslose Vorschläge. So wärmen beispielsweise die Engl. Pat. Nr. 17583 (1898) von O. Th. Bugg und H. Darling, sowie Nr. 19445 (1898) von H. Blumenberg den alten Zink-Bleisuperoxydakkumulator wieder auf.

T. de Michalowsky (Engl. Pat. Nr. 15370, 1899) beschreibt einen Zink-Nickelakkumulator. Depolarisator ist Nickeloxyd; die Nickeloxydelektrode wird erzeugt, indem man poröses Nickel mit Ammoniumnitrat oder einem Chlorat auf 300 bis 600° erhitzt. Die E. M. K. soll 1,85 V. sein; nähere Angaben über die Natur des Elektrolyten und die Leistungsfähigkeit fehlen.

F. Landé und E. Levy wollen nach dem D. R. P. Nr. 109489 als negative Platte mit Magnesiumoxychlorid überzogenes Magnesiumblech verwenden.

Mehr Interesse verdient der auf der Pariser Ausstellung vorgeführte Gasakkumulator von Commelin und Viau. Dieser neue Akkumulator ist ein Metallvoltameter und Gasvoltameter zugleich. Während der Ladung scheidet sich an der einen Elektrode Metall ab, an der andern wird Sauerstoff entwickelt, der in einem Behälter aufgefangen wird. Die Anode besteht aus einem Kohlencylinder C (Fig. 61), der durch S mit dem Gasbehälter R in Verbindung steht. Die Kathode besteht aus einem Cylinder aus Antimonblei, der die Anode umgiebt. Das Gefäss V, welches den Elektrolyten Cadmiumsulfat enthält, ist hermetisch verschlossen, steht aber durch die einen Hahn tragende Röhre T mit R in Verbindung. In der für den industriellen Bedarf konstruirten Form ist die einzelne Anode durch eine Reihe Kohlentuben ersetzt, die untereinander und mit demselben Gasrecipienten in Verbindung stehen. Die verschiedenen

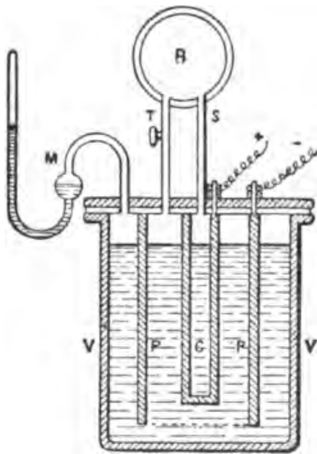
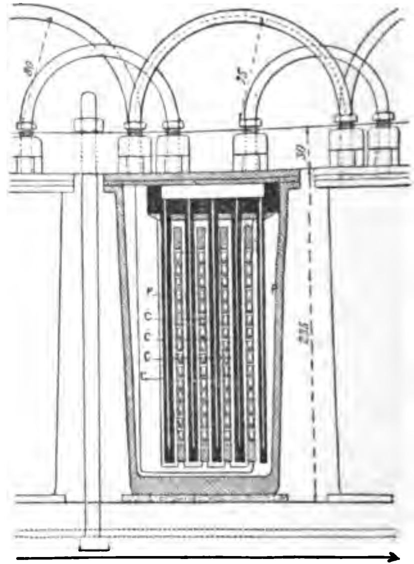


Fig. 61.


Fig. 62.

Elemente stehen ebenfalls in Verbindung, so dass für die ganze Batterie nur ein Gasbehälter nöthig ist. Die Kathode setzt sich aus nachen- oder muldenartigen Celluloïdteilchen zusammen, die übereinanderliegen, und auf deren Grund sich die Bleilamellen befinden. Das Cadmium wird auf diesen Lamellen abgeschieden und durch die Celluloïdnachen gehalten (Fig. 62). Commelin und Viau denken sich den Vorgang folgendermassen. Bei der Ladung scheidet sich das Cadmium auf der Bleikathode *P* ab, während der an der Anode *C* entwickelte Sauerstoff sich durch *R* nach dem Innern von *C* verbreitet. Zeigt das Manometer 1 kg Druck an, so ist die Ladung beendigt. Für die Entladung schliesst man den Hahn bei *T*. Der Cadmiumniederschlag löst sich alsdann zu Sulfat, und der Wasserstoff, der dabei entwickelt wird, soll zur Anode hinwandern und dort mit dem in der Anode befindlichen Sauerstoff zu Wasser unter Stromlieferung verbrennen. Die elektromotorische Kraft ist 1,5 Volt, 0,3 Amp. pro Quadratdecimeter Kathodenfläche ist die normale Stromdichte. Der Verlauf der Reaktion dürfte wohl etwas anders sein; eine Konkurrenzfähigkeit mit dem Bleiakkumulator erscheint ausgeschlossen.

Fahrzeuge, welche durch von einem Akkumulatorenstrom betriebene Elektromotoren fortbewegt werden, sind abhängig von Ladestationen, da der Akkumulatorenstrom nicht lange vorhält. Diesem Uebelstande abzuhelfen gelingt auf mancherlei, theilweise auch technisch erfolgreich durchgeführte Weise. Es sei nur daran erinnert, dass Strassenbahnwagen streckenweise angetrieben werden durch den Strom der mitgeführten Akkumulatoren, die dann wieder aufgeladen werden auf anderen Strecken, auf denen der Wagen von einer Leitung so viel Strom bezieht, um gleichzeitig die Motoren und die Batterie zu versorgen. Nicht sehr aussichtsvoll klingt der Vorschlag des Engl. Pat. Nr. 21329 (1899) von P. E. Racet, wonach ein mitgeführter kleiner, durch Petroleum, Spiritus oder dergl. gespeister Motor mittels einer angekuppelten kleinen Dynamomaschine in den Ruhezeiten die Akkumulatorenbatterie wieder ladet.

Akkumulatoren betreffende Patente.

Deutsche Patente. (D. R.-P.)

Alker & Mennessier Nr. 103369.
Smith & Willis Nr. 104171.
Benett Nr. 104231.
Boese & Co. Nr. 104243.
Lindner Nr. 104665.
Boehringer & Sohn Nr. 105055 u. 105056.
Leffer Nr. 105145.
Strecker Nr. 106233.
Pallavicini Nr. 106762.
Mildner & Pieschel Nr. 107514.
v. d. Poppenburg Nr. 107725.
Heinemann Nr. 107726.
Krüger & Co. Nr. 107921.
Heimel Nr. 108167.

Andreas Nr. 108921.
Gawron Nr. 109235.
Brault Nr. 109236.
Landé & Levy Nr. 109489.
Tommasi Nr. 111575.
Lobdell Nr. 112111.
Pollak Nr. 112113.
Tribelhorn Nr. 115953.
Gould Nr. 116373.

Englische Patente.

Von 1898.

Krebs Nr. 8319.
King Nr. 12313.
Courtenay Nr. 15346.
Bugg & Darling Nr. 17583.
Niblett & Sutherland Nr. 17780.
Schanschieff Nr. 18702.
Blumenberg Nr. 19445.
Crowdus Nr. 19632.

Von 1899.

Boese & Co. Nr. 1324.
Wüste & Rupprecht Nr. 1431.
Champagne Nr. 1844.
Skwirsky Nr. 3736.
Welford Nr. 8522.
Stendebach Nr. 8963.
Niblett & Sutherland Nr. 9456.
Hart & Clark Nr. 13680.
Tobiansky Nr. 13826.
de Michalowsky Nr. 15370.
Tribelhorn Nr. 15426.
Placet Nr. 16636.
Racet Nr. 21329.
Wuillot Nr. 23728.

Von 1900.

Goller Nr. 5099.
Hanscom & Hough Nr. 20986.

Amerikanische Patente. (U. S. A. P.)

Wetherill Nr. 644198.
Irving Nr. 645261.
Leitner Nr. 645478.
Chamberlain Nr. 645640.
Kennedy Nr. 645750.
Renaud Nr. 664679.

Anderweitige Quellen elektrischer Energie.

Für die Technik kommt heute nur die Umsetzung mechanischer Energie in elektrische mittels der Dynamomaschine in Betracht. Als Motoren stehen in Wettbewerb Dampfmaschinen, Gasmotoren und Turbinen; die Ausnutzung von Wasserkräften zum Antrieb von Dynamomaschinen mittels Turbinen macht rüstige Fortschritte. Der Ausbau zahlreicher Wasserkräfte ist erst dadurch ermöglicht worden, dass die elektrochemische Technik Gelegenheit zur Verwerthung sehr starker Ströme bot und dass umgekehrt die Durchführung verschiedener elektrochemischer Fabrikationszweige erst ökonomisch wurde, als ganz billige Kraftquellen verfügbar gemacht werden konnten.

Als Muster einer hauptsächlich für elektrochemische Zwecke errichteten Wasserkraftanlage kann das von O. v. Miller erbaute Brennerwerk (Fig. 63) gelten (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 127), welches eine Wasserkraft der Sill bei Matrei ausnutzt. Zur Gewinnung dieser Wasserkraft ist unterhalb Matrei auf einer Felsenbarre, die sich durch den Sillfluss zieht, ein Wehr eingebaut. Zur Abführung des Hoch-

wassers dient eine grosse Hochwasserschütze, während durch eine zweite Schütze die Wasserentnahme stattfindet.

Das Wasser gelangt, nachdem es einen grossen Rechen passirt hat, in einen 50 m langen Sandfang, welcher längs des Flussbettes sich hinzieht. Die Zwischenmauer zwischen Sandfang und Sillfluss ist als Ueberfallkante ausgebaut, so dass bei Hochwasser auch über diese eine entsprechende Wasserabfuhr stattfinden kann. Am Ende des Sandfanges ist eine Kiesschütze angeordnet, mittels welcher es möglich ist, das in demselben abgelagerte Geschiebe bequem zu entfernen. Vor dieser Kiesschütze findet die Wasserabgabe an den eigentlichen Werkkanal statt, dessen Sohle zur Vermeidung von Kiesanschwemmungen 1,40 m über die Sohle des Kiesfanges gelegt ist. An diese Abzweigstelle ist ein zweiter, feinerer Rechen angeordnet und hinter demselben befindet sich noch eine zweite Absperrschütze, welche gestattet, das Wasser von der Oberfläche zu entnehmen, wenn dasselbe durch Geschiebe verunreinigt sein sollte, aber auch das Wasser an der Sohle einzuleiten, wenn an der Oberfläche Blätter, Eisstücke oder dergleichen schwimmen. Der Werkkanal selbst hat eine Länge von ungefähr 550 m und ist vollständig als Stollen, welcher mit Quadern ausgemauert und mit Cement verputzt ist, ausgeführt. Derselbe endigt in einem Reservoir, über dessen unterem Theil zur bequemen Bedienung der Schützen ein geräumiges Haus angelegt ist. Zur selbstthätigen Regulirung der Wasserhöhe ist in diesem Reservoir eine Ueberfallkante angeordnet, über welche die gesammte Wassermenge abgeführt werden kann, sobald der Zufluss zu den Turbinen abgestellt wird. Dieses Ueberlaufwasser gelangt, in Kaskaden abstürzend, in die Sill zurück. In diesen Ueberlaufkanal führt vom Reservoir aus eine zum Heben und Senken eingerichtete Leerlaufschütze, mittels welcher nicht nur eine vollständige Entleerung des Reservoirs, sondern auch eine nochmalige Reinigung des Wassers erfolgen kann. Das Nutzwasser wird durch einen dritten, noch engeren Rechen und durch zwei Absperrschützen zwei eisernen Rohrsträngen zugeführt, welche einen lichten Durchmesser von 1,5 m haben und in vollkommen frostfreier Tiefe verlegt sind.

Durch diese beiden Rohrstränge gelangt das Wasser zur Turbinenanlage, welche etwa 80 m unter dem Reservoir zu stehen kommt.

Das Turbinenhaus bietet Raum für 8 Turbinen von je 750 PS. und enthält neben dem Maschinenraum ein Bureau, eine Werkstätte, einen Oelraum und Lagerplätze.

Die Turbinen, welche mit kurzen Anschlussrohren direkt an die Hauptstränge angeschlossen sind, sind mit je einer gleich grossen

Anlagekosten bei 6000 primären effektiven Pferdestärken.

Betriebskraft	I. Wasserkraft. 5 Turbinen je 1200 PS., 1 Reserveturbine 1200 PS.	II. Wasserkraft mit Dampfreserve. 5 Turbinen je 1200 PS., 2 Dampfmaschinen je 1200 PS.	III. Dampfanlage. 4 Dampfmaschinen je 1500 PS., 1 Reservedampfmaschine 1500 PS.	IV. Gichtgasanlage. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS., 1 Reservemotor von 1000 PS.
Anlagekosten der mechanischen Leistung pro effektive Pferdestärke:	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
an der Welle der Antriebsmotoren, primär	267	347	300	320
an der Welle der Sekundärmaschinen in 10 km Entfernung .	504	617	550	571
Anlagekosten der elektrischen Leistung pro Kilowatt:				
am Schaltbrett der Primärstation	467	599	517	545
am Schaltbrett der Sekundärstation in 10 km Entfernung:				
als Wechselstrom	603	746	660	688
als Gleichstrom	850	1022	920	952

Betriebskosten bei einer Jahresleistung von 46 Millionen primären Pferdekraftstunden.

Betriebskraft	I. Wasserkraft. 5 Turbinen je 1200 PS., 1 Reserveturbine 1200 PS.	II. Wasserkraft mit Dampfreserve. 5 Turbinen je 1200 PS., 2 Dampfmaschinen je 1200 PS.			III. Dampfanlage. 4 Dampfmaschinen je 1500 PS., 1 Reservedampfmaschine von 1500 PS.			IV. Gichtgasanlage. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS., 1 Reservemotor von 1000 PS.		
Betriebskosten in Pfennigen		Bei einem Kohlenpreis pro kg in Pfennigen			Bei einem Kohlenpreis pro kg in Pfennigen			Bei einem Gichtgaspreis pro cbm in Pfennigen		
		2	3	4	0,5	1	1,5	0,1	0,2	0,3
pro effektive Pferdekraftstunde:										
an der Welle der Antriebsmotoren, primär	0,29	0,61	0,71	0,81	1,11	1,61	2,11	1,00	1,35	1,70
an der Welle der Sekundärmaschine in 10 km Entfernung	0,65	1,08	1,20	1,33	1,70	2,32	2,95	1,55	1,99	2,43
pro Kilowattstunde:										
am Schaltbrett der Primärstation	0,59	1,08	1,23	1,37	1,79	2,52	3,25	1,61	2,12	2,63
am Schaltbrett der Sekundärstation in 10 km Entfernung:										
als Wechselstrom	0,74	1,26	1,42	1,57	2,04	2,83	3,62	1,85	2,41	2,96
als Gleichstrom	1,16	1,79	1,98	2,17	2,72	3,67	4,62	2,48	3,14	3,80

elektrischen Maschine, welche, wie die übrigen elektrischen Apparate, von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft geliefert werden, direkt verbunden.

Die Ströme der elektrischen Maschinen werden zu einem gemeinschaftlichen Schaltbrett geführt und von da aus zu den einzelnen Verwendungsstellen geleitet.

Ein erheblicher Theil der erzeugten Elektricität soll nach einem mit der Allgemeinen Carbid- und Acetylen-Gesellschaft abgeschlossenen Uebereinkommen zur Darstellung von elektrochemischen Produkten, insbesondere von Calciumcarbid benutzt werden, da für diese Fabrikation die Lage der Wasserkraft und die Gewinnung geeigneter Kalksteine besonders günstig ist.

Ausserdem werden die nächstliegenden Ortschaften mit Licht und Kraft versehen.

In einem Vortrage auf der 7. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 172—186) bespricht O. v. Miller eingehend die Verwerthung von Wasserkräften für elektrochemische Zwecke. Sind derartige Mittheilungen von maassgebender Seite an und für sich schon wichtig, so steigert sich ihre Bedeutung in diesem Falle noch dadurch, dass gleichzeitig ein zahlenmässiger Vergleich der Gestehungskosten der Energie, wie sie unter bestimmten Bedingungen von der Dampfmaschine, der Gichtgasmaschine und der Turbine geliefert wird, durchgeführt und tabellarisch veranschaulicht ist. Leider kann der Raumersparniss wegen hier nur das Endergebniss in Form zweier kleinen Tabellen (S. 332) wiedergegeben werden, während im Uebrigen auf das inhaltreiche, mit vielen Abbildungen versehene Original hingewiesen sei.

Zweifellos werden durch Benutzung der Hochofengichtgase und der Kokereiabgase in den nächsten Jahren grosse Energiemengen für elektrochemische Zwecke verfügbar und diese Kraftquelle besitzt den Vortheil, innerhalb der grossen Industriecentren zu liegen, wogegen die grossen Wasserkräfte meist an ziemlich entlegene Gebirgsgegenden gebunden sind. In seiner „Elektrometallurgie“ hat Borchers schon im Jahre 1895 darauf aufmerksam gemacht, dass man mit der Entwicklung der Eisenindustrie die bessere Ausnutzung der Kokerei- und Hochofenabgase früher oder später doch ins Auge fassen müsse und dass die Verwendung dieser ungeheuren Mengen brennbarer Gase für die Erzeugung von Elektricität zum Betriebe elektrischer Oefen nahe liege. Es ist auch mehreren deutschen Gasmotorenfabriken der Bau grosser Hochofengasmaschinen von 600 bis 1000 PS. Nutzleistung aufs Beste gelungen; die Schwierigkeiten

der Gasreinigung sind überwunden und schon seit 1898 arbeiten einige solche Maschinen auf deutschen Hochofenwerken; selbst 1500pferdige Gasmaschinen sind neuerdings aufgestellt worden.

Zur Zeit überwiegt das Angebot von Kräften, sowohl Wasserkräften wie Gaskräften, die Nachfrage, so dass der elektrochemischen Industrie ein weites, vorläufig unabsehbares Feld der Thätigkeit offen steht.

Im Anschluss an die Darlegungen v. Miller's führt L. Kaufmann (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 186) aus, dass für solche elektrochemischen Betriebe die Dampfkraft sich sehr billig stellt, welche grosse Mengen dünner Laugen einzudampfen haben, da hierzu der Abdampf der Maschine eine zweckmässige Verwendung findet. Dies kann, da man zur Beheizung der Eindampfapparate grosse Mengen Dampf auf jeden Fall erzeugen muss, soweit gehen, dass die Dampfbetriebskraft einer solchen Anlage fast gar keine besonderen Kosten verursacht und ein Betrieb durch Dampfmaschinen an Orten mit niedrigen Kohlenpreisen sich billiger zu gestalten vermag als einer mit Wasserkraft an Orten mit hohen Kohlenpreisen.

Anorganisch-elektrochemische Produkte.

Die im Jahre 1900 zu Paris abgehaltene Weltausstellung, sowie die zahlreichen, jeden Wissenszweig vertretenden internationalen Kongresse, welche während derselben Zeit zu Paris tagten, haben die Aufgabe des Verfassers dieses Abschnittes unseres Jahrbuches, über den Stand der elektrochemischen Technik am Schlusse des 19. Jahrhunderts zu berichten, ganz besonders erleichtert und in hohem Maasse interessant gestaltet, indem ihm durch das Zusammentreffen aller der oben erwähnten günstigen Umstände ein Ueberblick über die Leistungen dieser jungen Industrie ermöglicht wurde und ihm Mittheilungen gemacht wurden, deren Erlangung zu jeder anderen Zeit fast zu den Unmöglichkeiten gehört. Schon in seinem Ausstellungsberichte[1] hat er darauf hingewiesen, dass die der Elektrochemie gewidmete Klasse 24 der Weltausstellung ihren Platz unter den älteren Industrien auf das Würdigste behauptet hat, und dass

---

1) Borchers, Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Pariser Weltausstellung 1900, Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

jeder Elektrochemiker den Veranstaltern der Pariser Ausstellung aufrichtigen Dank wissen wird, der Elektrochemie zum ersten Male auf einer Weltausstellung einen selbständigen Platz angewiesen zu haben. Es bedarf also wohl keiner Entschuldigung, wenn in dem diesjährigen Berichte nicht nur das Neue des laufenden Jahres, sondern auch von dem schon länger Bekannten das berücksichtigt worden ist, was uns Ausstellung und Kongresse nochmals vorzuführen für wichtig genug gehalten haben.

Metalloide.

Wasserstoff.

Zwar waren komprimirte Gase aller Art auf der Pariser Ausstellung vertreten, aber Apparate zur elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser fehlten gänzlich, trotzdem wir in früheren Bänden dieses Jahrbuches schon mehrfach Gelegenheit gehabt haben, nach Patentschriften über augenscheinlich brauchbare Konstruktionen zu berichten. Noch bei den Vorarbeiten zu meiner Mittheilung an die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft über den Stand der elektrochemischen Technik ums Jahr 1899 konnte ich nur die Thätigkeit einer einzigen industriellen Anlage zur elektrolytischen Wasserzerlegung feststellen, nämlich der in der Platinschmelze von W. C. Heräus, Hanau, durch die Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft Schuckert & Co. eingerichteten Anlage. Was über die Konstruktion der Schuckert'schen Elektrolysirapparate und ihre Leistung bekannt geworden ist, haben wir bereits Band 5, Seite 337 dieses Jahrbuches berücksichtigt.

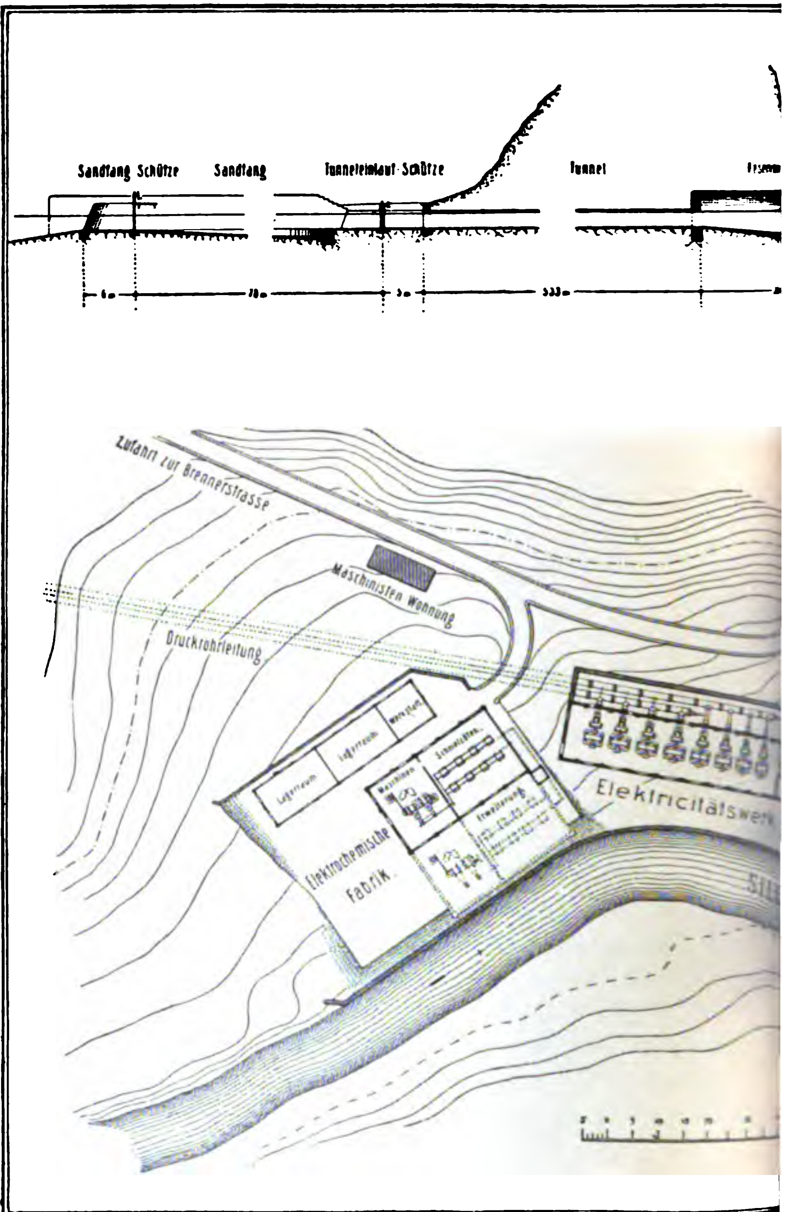
Ein sehr interessanter Vortrag Buffa's vor der Association des Ingénieurs Electriciens, Lüttich (Bulletin de l'Assoc. des Ing. Electr., 1900, **11**, 305) giebt uns näheren Aufschluss über die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser in fabrikmässigem Maassstabe. Nach Angabe des Vortragenden ist die elektrolytische Wasserzerlegung in grösserem Maassstabe zuerst durch den Kommandanten in der französischen Luftschifferabtheilung Renard zur Ausführung gekommen. Er elektrolysirte Natronlauge zwischen Eisenelektroden, welche er, um eine Vermischung der Gase zu verhüten, durch ein Asbestdiaphragma von einander trennte. Der Spannungsverbrauch in seinem Apparate war ein sehr hoher, er betrug 4 bis 5 Volt, so dass die Nutzleistung des Systems, selbst wenn die

ganze, der angewandten Stromstärke entsprechende Gasmenge gewonnen worden wäre, nur 29% betragen hätte. Zwar liess sich durch Erhitzen des Bades auf 60°, wie in den Elektrolysirapparaten von Schuckert, der Spannungsverbrauch reduciren, doch wurde dieser Gewinn durch die Kosten der Erhitzung ziemlich ausgeglichen.

Eine vorzügliche Lösung der Diaphragmenfrage bildete die Anwendung dünner Metallplatten an Stelle der nicht leitenden Scheidewände. Wenn man nämlich zwischen zwei Elektroden innerhalb eines alkalischen Elektrolyten ein dünnes, nicht ganz bis auf den Boden des Elektrolysirgefässes reichendes Stahlblech anordnet, so schaltet sich dieses natürlich als Zwischenelektrode ein. Aber nur so lange die Spannung zwischen den beiden Hauptelektroden 3 Volt und mehr beträgt, wird man Gasentwicklung an den beiden Seiten des Stahlbleches beobachten; unterhalb 3 Volt hört die Gasentwicklung an der eingehängten Platte auf und damit scheinbar ihre Funktion als Zwischenelektrode; sie erfüllt nun lediglich den Zweck eines Diaphragmas. Die Firma Garuti e Pompili zu Tivoli bei Rom hat nun auf Grund dieser Beobachtungen Del Proposto's den aus früheren Berichten in diesem Jahrbuche bereits bekannten Elektrolysirapparat konstruirt. Sie baut zwei Arten von Apparaten: solche mit Elektroden und Gasfangglocken aus Blei für die Elektrolyse saurer Lösungen und solche mit Elektroden und Gasfangglocken aus Eisen für die Elektrolyse alkalischer Bäder. Letzteres System wird heute vorzugsweise besonders für grössere Apparate gebaut. — Ein von Del Proposto selbst gebauter Apparat besteht aus vier dünnen, spiralförmig aufgerollten, durch Ebonitstäbe von einander getrennt gehaltenen Stahlplatten, von denen zwei als Elektroden, zwei als Diaphragmen fungiren.

Buffa beschreibt nun eine in Rom unter Leitung des Obersten Bossi und des Hauptmanns Bassani ausgeführte Anlage (Fig. 64), deren Zweck die Herstellung von Wasserstoff für Luftschifffahrtsversuche der italienischen Armee ist. Diese Anlage ist an Stelle einer chemischen Wasserstofffabrik getreten, in welcher man den Wasserstoff durch Lösung von Eisen in Schwefelsäure herstellte. Nach letzterer Methode erhielt man ein Gas, von welchem 1 cbm 160 g wog, während reiner Wasserstoff nur 89 g per cbm wiegt.

Wechselströme von 2000 Volt (bei 52 Phasen) werden dem Elektricitätswerke an der Porta Pia entnommen, welches wieder von den etwa 27 km entfernten Tivolifällen ihre Kraft erhält. Der Primärstrom wird auf drei Transformatoren von Ganz zu je 30 Kilowatt vertheilt. Die Sekundärwicklungen der Transformatoren laufen auf



Sandfang Schütze
Sandfang
Tunneleinlauf-Schütze
Tunnel
6m
70m
5m
533m
Zufahrt zur Brennerstrasse
Maschinisten Wohnung
Druckrohrleitung
Lagerraum
Lagerraum
Werkstätte
Maschinen
Elektrochemische
Fabrik
Elektricitätswerk

Projektierung & Bauleitung

Oskar von Miller

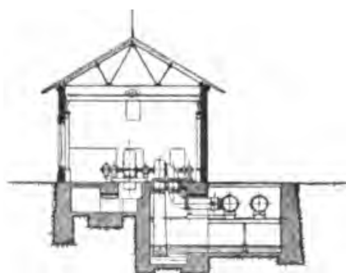
München

Druckrohrleitung

Maschinenhaus.

mit 8 Turbinen je 750 Pferdestärken

Querschnitt.



der einen Seite in eine einzige Leitung zusammen, auf der andern gehen sie in drei Leitungen über, in welche automatische Unterbrecher eingeschaltet sind. Von einem Schaltbrett aus wird der Strom nun drei einphasigen, asynchronen Motoren zugeführt, welche mit drei vierpoligen Gleichstromdynamos (System Thury) von je 50 Volt und 400 Ampère verkuppelt sind. Von den negativen Polen der Dynamos geht eine gemeinsame Leitung in die Elektrolysirzelle,

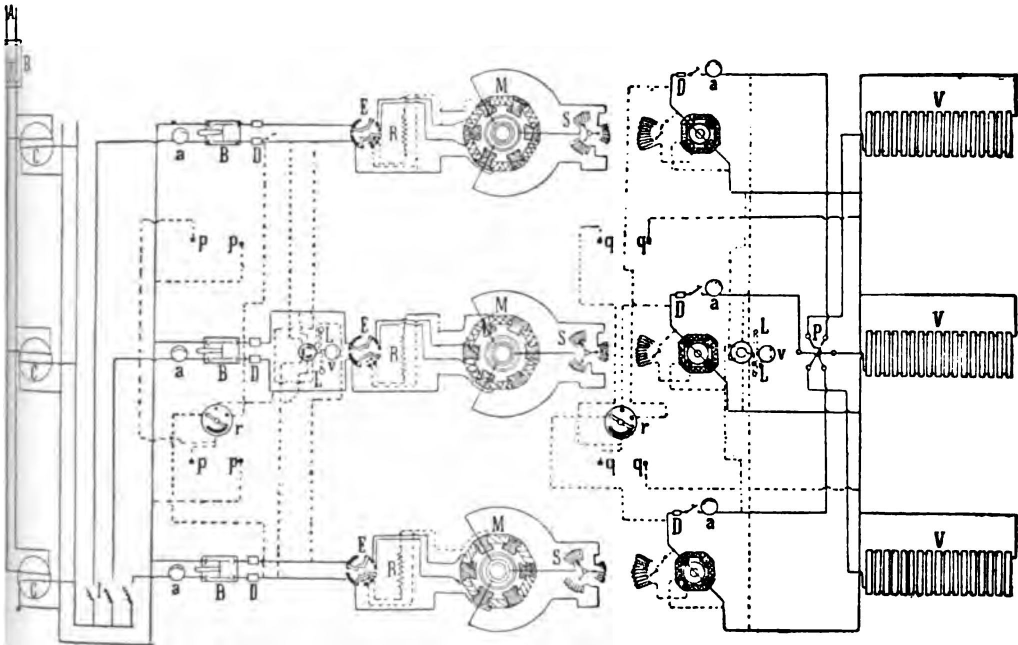


Fig. 64.

A Speisekabel (2000 Volt). *B* automatischer Ausschalter. *C* Transformatoren. *D* Sicherungen. *E* Umschalter. *I* automatischer Ausschalter. *L* Signallampe. *M* asynchroner, einphasiger Motor. *P* Batterieschalter. *R* Widerstand. *S* Rheostat. *V* Voltmeter. *a* Ampèremeter. *p* Pole der Wechselstromleitung. *q* Pole der Gleichstromleitung. *r* Gleichstromschalter. *v* Elektrolysirgefässs.

während die positiven Leitungen (eine jede für sich) nach einem Schaltbrett geführt sind, auf welchem Messinstrumente, Signallampen, Sicherungen, Unterbrecher und Umschalter angeordnet sind. Letzterer ist so eingerichtet, dass jede Dynamo mit jeder einzelnen der drei Batterien von Elektrolysirgefässen verbunden werden kann. Es sind 51 Elektrolysirgefässe, auf drei Batterien geschaltet, aufgestellt. Jede dieser Batterien (17 Elektrolysirzellen) ist für eine Stromstärke von 400 bis 450 Ampère berechnet und verbraucht 45 bis 50 Volt. Die Elektrolysirgefässe selbst sind von der Firma Garuti e Pompili zu Rom geliefert. Die Einrichtung dieser Apparate ist dem Prinzip nach

aus unseren früheren Berichten in diesem Jahrbuche nach den älteren Patentschriften bereits bekannt. Wir geben hier die Abbildungen (Fig. 65 und 66) wieder, welche Buffa in seine Abhandlung aufgenommen hat, möchten aber gleich an dieser Stelle auf eine Verbesserung der

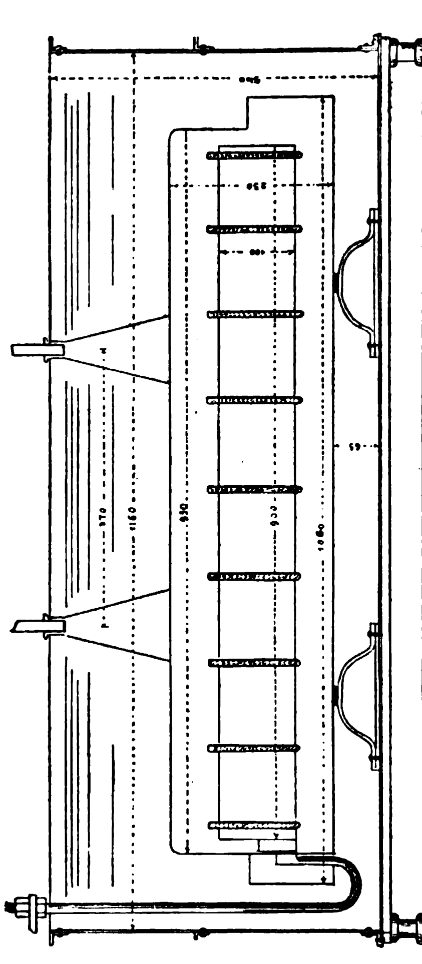


Fig. 65.

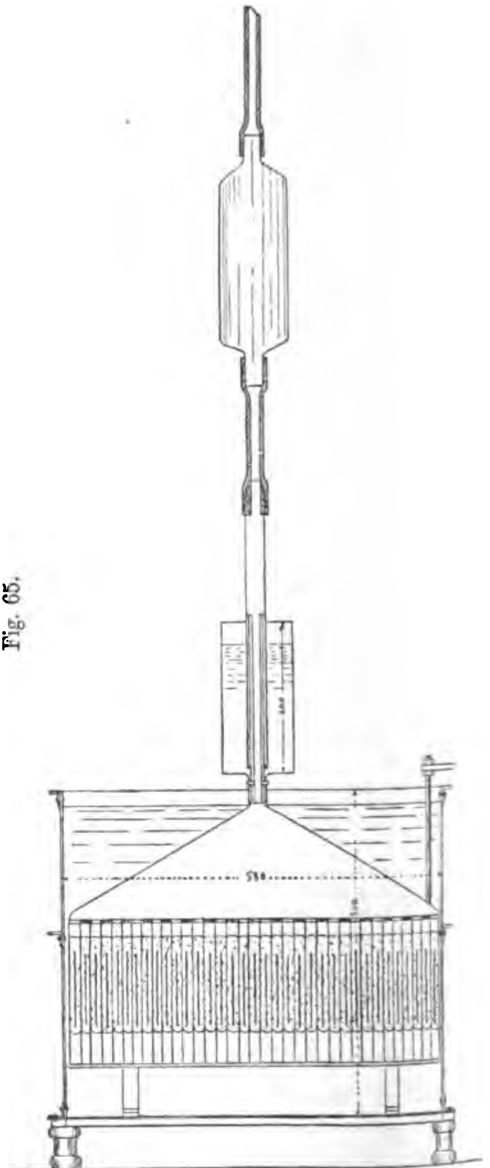


Fig. 66.

Apparate hinweisen, auf welche die Firma Garuti e Pompili kürzlich ein Patent erhalten hat (Engl. P. 12950 von 1900).

Diese Verbesserungen beziehen sich hauptsächlich auf die Herstellung der Diaphragmen. Während nach dem ursprünglichen Verfahren

(Engl. P. 23663 von 1896) die Diaphragmen aus Platten bestanden, welche in engen Zwischenräumen neben einander gestellt und durch Seiten- und Deckelplatten abgedichtet waren, sollen nach der vorliegenden Erfindung die Diaphragmen in beistehend skizzirter Weise durch Biegen geeigneter Metallplatten und Zusammenstossen der so erhaltenen Zellen hergestellt werden. Die Wahl des Metalles, aus welchem derartige Platten bestehen sollen, hängt, wie oben schon angedeutet, von dem zu benutzenden Elektrolyten ab. Es wird also eine geeignete Platte *a* (Fig. 67) mit einem Einschnitt *c* versehen, worauf die durch die punktirten Linien abgegrenzten Theile *e* und *f* in der in Fig. 70 und 71 dargestellten Weise umgebogen werden. Nun wird die Kante *k* des einen der so erstandenen Körper mit der Kante *l* des andern verlöthet (Fig. 72). Das auf diese Weise hergestellte Zellensystem hat, wie aus Fig. 72 ersichtlich, abwechselnd oben offene und oben geschlossene Zellen, aber so, dass jeder letzte quer durch den Apparat gehende Zellenraum an der einen Seite bis zur Mittellinie bedeckt, während er an der andern Seite offen ist. Wenn wir also unter Bezugnahme auf Fig. 72 die erste vor uns liegende Zelle zur Anodenzelle machen, die nächste zur Kathodenzelle und abwechselnd so fort, so ist leicht ersichtlich, dass die Anodenzellen links von der Mittellinie bedeckt, rechts von der Mittellinie offen sind, während die Kathodenzellen links von der Mittellinie offen und rechts von der Mittellinie geschlossen sind. Die Gase der gleichartigen Zellen werden demnach stets an der gleichen Seite des Apparates austreten und dort aufgefangen werden können. Nach dem Schema der Fig. 73, in welchem die Deckel und Gasableitungsöffnungen durch punktirte Linien angedeutet sind, würde also durch die Deckelöffnung der linken Apparatseite Wasserstoff, der rechten Apparatseite Sauerstoff entweichen.

Auf eine andere Verbesserung weist die Patentschrift ebenfalls noch hin. Beim Betriebe der alten Apparate hatte sich nämlich herausgestellt, dass die Lochungen, welche die Erfinder in den Zellenscheidewänden angebracht hatten, zu tief lagen. Bei der damaligen Anordnung des Apparates wurden daher Glasbläschen von der einen Zelle in die andere hinübergetrieben. Die Erfinder haben nun gefunden, dass der untere Rand der Diaphragmen wenigstens 4 cm tiefer liegen sollte wie der untere Rand der Elektroden, und dass sich die durchlochte Zone der Diaphragmen auf wenige Centimeter über den unteren Rand der Elektroden beschränken sollte. Die Durchmesser der Lochungen sollten 1 mm auf keinen Fall überschreiten.

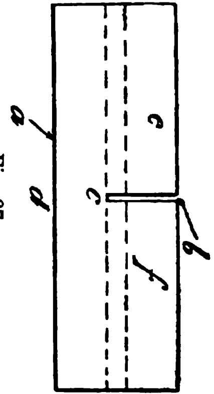
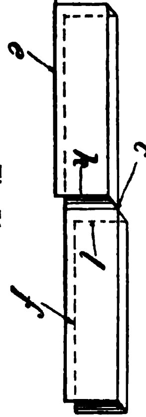
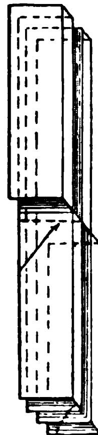

Fig. 67.

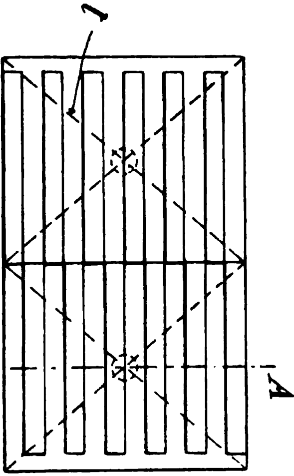

Fig. 68.

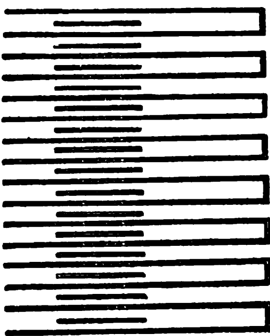

Fig. 69.

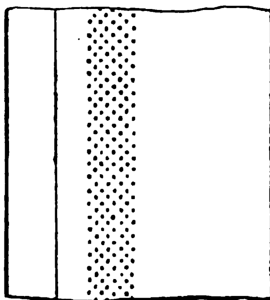

Fig. 70.


Fig. 71.


Fig. 72.


Fig. 73.


Fig. 74.


Fig. 75.

Von jedem Elektrolyseur werden die Gase durch zwei Rohrleitungen theilweise aus Eisen, theilweise aus Kautschuk zu den entsprechenden Gassammelbehältern geführt. Erweiterungen in den vertikal stehenden Rohrtheilen dienen dazu, mitgeführten Schaum oder Flüssigkeitsbläschen zurückzuhalten. Es könnte nun vorkommen, dass etwa in Folge einer zu hohen Stromstärke der Gasdruck den Elektrolyten so weit in den Zellen niederdrücken würde, dass eine Vermischung der Gase einträte. Um diese höchst gefahrvolle Störung von vornherein auszuschliessen, sind hydraulische Ventile (vergl. Fig. 72) vorgesehen, in denen dem Gasdrucke durch eine Wassersäule das Gleichgewicht gehalten wird. Wird dieser Gasdruck zu stark, so wird das Wasser nach aussen verdrängt, das Gas entweicht ebenfalls und der Druck in den Elektrolysirzellen wird anf das gewünschte Maass reduzirt. Die Gase verbleiben eine Zeit lang in ihren Gasometern, um dem beigemischten Wasserdampf Zeit zur Verdichtung zu lassen; sie werden dann in geeigneten Kompressoren für den Versand in Stahlflaschen verdichtet. Der Vortragende macht hier auf die eigene Art der Schmierung der Kompressionscylinder für den Sauerstoff aufmerksam; sie geschieht nämlich durch Wasser, da sich bei der Schmierung der Cylinder durch Oele der Uebelstand herausstellte, dass Sauerstoff, hoch komprimirt, die Schmieröle unter Explosion entzündete.

Die Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes ist von grösster Wichtigkeit, da man daraus besser, wie durch lange chemische Analysen schnell Schlüsse auf den Reinheitsgrad des Gases ziehen kann. Ein sehr genau arbeitender Dichtigkeitsmesser, welchen Bassani konstruirt hat, stützt sich auf das Gesetz von Graham, nach welchem die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases durch eine Oeffnung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit ist. Dieses Gesetz betrifft einen speziellen Fall der Anwendung der Theorie von Torricelli, nach welcher, wenn v die Geschwindigkeit des Gases, H der Druck an der Ausströmungsöffnung nnd d die Dichtigkeit bezeichnet,

$$v = \sqrt{\frac{H^2}{d}}.$$

Vorausgesetzt, H ist konstant, so kommt man zu folgenden Beziehungen:

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{\sqrt{d_b}}{\sqrt{d_a}}.$$

Wenn T_a und T_b die Zeiträume sind, während welcher die Ausströmung sich vollzieht, so ergiebt sich:

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{\sqrt{d_a}}{\sqrt{d_b}}.$$

In dem Bassani'schen Dichtigkeitsmesser sammelt man in einer beweglichen Glocke eine bestimmte Menge Gas an, welches man dann durch eine sehr enge Oeffnung austreten lässt. Den Bewegungen des Gases entspricht die Veränderung des Niveaus einer Quecksilbermasse, welche die Glocke umgiebt und von unten in dieselbe eindringen kann. Zu Beginn und am Schlusse der Bewegung der Quecksilbermasse schliesst und öffnet letztere den Stromkreis einer Trockenbatterie, deren Strom, auf einen Schaltapparat wirkend, einen Sekundenzähler in Thätigkeit setzt und damit den Zeitraum der Ausströmung des Gases genau bestimmt. Der Apparat enthält verschiedene Mechanismen, durch deren vorherige Einstellung der Einfluss des atmosphärischen Druckes und der Temperatur eliminirt wird.

Von nicht geringerer Wichtigkeit ist ein Sicherheitsapparat, welcher den in dem Elektrolysirraume beschäftigten Personen sofort anzeigt, wenn der eine oder andere Elektrolysirapparat unreines Gas liefert. Auf jedem Apparate werden von den entsprechenden Zellen durch zwei kleine Röhren schwache Gasströme zu dem Sicherheitsapparate geführt, wo dieselben auf einem Stücke Platinschwamm zusammentreffen. Naürlich werden die Gasströme hier entzündet unter Bildung einer ruhigen Flamme, so lange die Gase rein sind. Ist jedoch das eine oder andere Gas verunreinigt, so entstehen kleine, deutlich hörbare Explosionen und die Sicherheitsflamme erlischt. Um zu verhindern, dass sich diese Explosion auf die Gasometer fortsetzt, lässt man diese Gasströme durch eine Wassersäule und durch Davy'sche Sicherheitsdrahtnetze hindurchtreten.

Von sonstigem Zubehör der Anlagen wären noch zu nennen: Die üblichen Manometerrohre, ein an einen Schaltapparat angeschlossenes Voltmeter zur Kontrolle der Bäder, die Apparate zur Vertheilung des Wassers und die Apparate zur chemischen Analyse der Gase, wozu hauptsächlich Absorptionspipetten mit ammoniakalischen Kupferlösungen Verwendung finden.

Ueber die mit den Garuti e Pompili-Apparaten erzielten praktischen Ergebnisse fügt Buffa noch folgendes hinzu: Zur Beurtheilung der Ausbeute an Wasserstoff sei nur kurz daran erinnert, dass

1 Coulomb entspricht 0,000010384 g = 0,0001161 H,

1 Ampèrestunde = 0,03736 g = 0,4176 l H,

1 Elektrolyseur von 100 Ampère erzeugt per Stunde 41,7 l H,

1 Elektrolyseur von 400 Ampère erzeugt per Stunde 167,8 l H.

Die Sauerstoffausbeute entspricht natürlich dem halben Volumen bezw. dem achtfachen Gewichte des Wasserstoffes.

Die folgenden praktischen Ergebnisse wurden in der bereits erwähnten Anlage in Rom erzielt, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die Kraftmessung an den Polen der den Strom in die Fabrik führenden Leitungen gemessen ist, dass also alle Verluste der Transformation des Stromes in den Zahlen Berücksichtigung gefunden haben. Es ergab eine P. S.-Stunde 7,62 g = 0,086 cbm H; 100 P. S. in einem Tage von 11,5 Arbeitsstunden: 8,765 kg = 98,5 cbm H.

Bezogen auf die in die Elektrolysirapparate wirklich eintretende elektrische Energie wurden in einer Anlage zu Brüssel folgende Resultate erhalten: 21 Kilowatt in einer Stunde lieferten 3,360 cbm H und 1,680 cbm O. 1 P. S.-Stunde liefert also 0,12 cbm H und 0,06 cbm O.

Die Herstellungskosten des Gases berechnen sich nach den Ergebnissen der Anlage in Rom, wo das Jahreskilowatt Mk. 77,28 kostet, auf Mk. 0,16 pro cbm H neben 0,5 cbm O.

Unter Berücksichtigung der Kosten für Kapitalsverzinsung (5 %) und Amortisation (5 %) würde sich in obiger Anlage 1 cbm H und 0,5 cbm O zusammen auf Mk. 0,30 stellen, einschliesslich der Kosten für Kompression auf Mk. 0,34. Bei grösseren Anlagen mit billigen Wasserkräften werden die Herstellungskosten der Gase selbstverständlich beträchtlich niedriger werden.

Die Kosten einer 100 P. S.-Anlage, bestehend aus Fabrikgebäude (Preis des Grundstückes nicht eingeschlossen), Motoren und Dynamos, 51 Elektrolysirapparaten für je 400 Ampère, 2 Gasometern, einen zu 100, den andern zu 50 cbm, würde sich auf rund Mk. 56000 stellen. — Kommen noch Transformatoren für hochgespannte Ströme auf niedrige Spannungen hinzu und muss das Gas für den Versand komprimirt werden, schliesst man auch einen mittleren Preis für das Grundstück ein, so stellt sich die Anlage auf rund Mk. 88000.

Bezüglich der Reinheit des in den Garuti'schen Apparaten erhaltenen Gases macht Buffa die Mittheilung, dass die mittlere Dichtigkeit 107 g per cbm beträgt, woraus sich ein Sauerstoffgehalt von 1,5 % berechnet. Die chemische Analyse ergab für den Wasserstoff einen Reinheitsgehalt von 98,9 %, für den Sauerstoff 97 %. Kommt es auf höhere Reinheitsgrade wesentlich an, so giebt es ein sehr einfaches Mittel, dies zu erzielen. Da der Wasserstoff durch geringe Mengen Sauerstoff und umgekehrt der Sauerstoff durch geringe Mengen Wasserstoff verunreinigt ist, so genügt es, die Gase durch eine auf schwache Rothgluth erhitzte Rohrschlange zu leiten. Das

verunreinigende Gas verbrennt hier auf Kosten einer geringen Menge des andern Gases zu Wasser, welches sich in den Gassammelgefässen dann verdichtet.

Der Spannungsverbrauch der Garuti'schen Elektrolysirapparate richtet sich nach dem Elektrolyten; er beträgt für

Schwefelsäure angesäuertes Wasser . .	3,00 Volt,
Natronlauge von 21° Beaumé	2,45 „
Kalilauge von 16° Beaumé	2,55 „
Kalilauge von 18,5° Beaumé	2,45 „
Theoretischer Spannungsverlust . . .	1,49 „

Bei dem oben an zweiter Stelle genannten Bade (Natronlauge von 21° Beaumé) sinkt die Spannung während der ersten beiden Stunden bis auf 2,3 Volt.

Die Verwendungsarten der Gase sind ja zum grossen Theile schon bekannt, doch sei hier kurz noch auf einiges hingewiesen: Für die Metallbearbeitung hat sich die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme ganz besonders in schwierigen Fällen vorzüglich bewährt. Bei der Benutzung von Sauerstoff ist es auch mit den gewöhnlichen gasförmigen Brennstoffen nicht schwierig, die höchsten Temperaturen, wie sie überhaupt durch Verbrennung möglich sind, zu erreichen, doch giebt es bekanntlich eine Anzahl von Metallen, welche sich bei der Verwendung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe überhaupt nicht löthen lassen oder beim Schmelzen so vielen Kohlenstoff, selbst aus Kohlenoxyd aufnehmen, dass ihre Eigenschaften darunter leiden; die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme wird daher schon sehr viel zum Löthen und Schmelzen von Metallen benutzt; selbst beim Aluminium hat sich die Wasserstoff-Flamme bewährt, wie dies die von der Firma W. C. Heräus, Hanau, in Paris ausgestellten Gegenstände aus geschweisstem Aluminium beweisen. Die Benutzung des Wasserstoffes für die Luftschifffahrt ist ja bekannt genug, ebenso wie die Benutzung des Sauerstoffes für medizinische Zwecke. Auch für die Beleuchtungstechnik ist die Verwendung von Wasserstoff bereits ernstlich in Erwägung gezogen; ebenso die Verwendung des Wasserstoffes für den Gasmotorenbetrieb, was ja mit Rücksicht auf den hohen Energievorrath dieses Gases sehr naheliegend war. Anlagen nach dem System von Garuti e Pompili für die verschiedensten Zwecke sind bereits in Rom, Tivoli, Thermi, Luzern und Brüssel in Betrieb.

Ueber einen Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser berichtet O. Schmidt auf der 7. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft. (Z. f. Elek-

trochemie, 1900, 7, 296.) Der Apparat ist nach Art einer Filterpresse aus engen Zellen zusammengesetzt, zwischen welche abwechselnd doppelpolige Elektroden und am Ende gummirte Asbesttücher eingeschaltet sind. Letztere dienen zur Isolation und Dichtung, sowie auch als Diaphragmen, um die elektrolytisch abgeschiedenen Gase getrennt zu halten. Insofern bietet der Apparat ja nichts besonders Neues, grosses Gewicht dagegen wird in der Patentbeschreibung (D. R. P. Nr. 111131 vom 13. Juni 1899) auf die Art der Laugen-

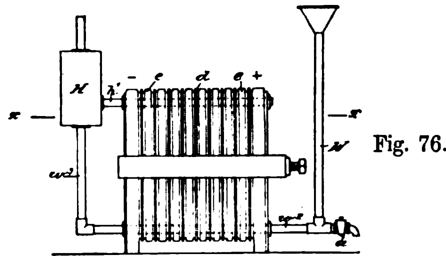


Fig. 76.

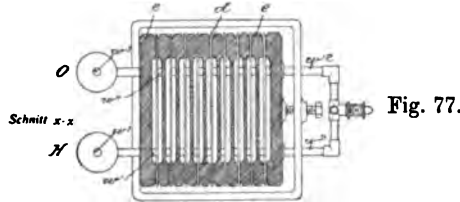


Fig. 77.

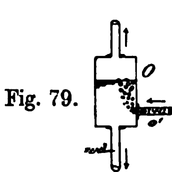


Fig. 79.

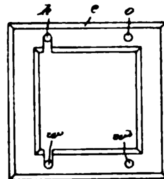


Fig. 78.

zirkulation gelegt, welche selbstthätig durch die abgeschiedenen Gase bewirkt werden soll. In Fig. 76 und 77 sind *e* die vermittelst ihrer verdickten Randtheile an einander gereihten (doppelpoligen) Elektroden und *d* die zur Herstellung der Elektrodenräume zwischengeschalteten Diaphragmen, deren zwischen die Elektrodenränder eingeklemmten Randtheile zugleich die Elektroden gegen einander isoliren. Jede Platte *e* ist oben und unten im verdickten Randtheile je von zwei Bohrungen durchbrochen, so dass der Apparat oben und unten von zwei Kanälen durchzogen wird, von denen die unteren zur Speisung der Elektrodenräume mit Wasser, die oberen zur Abführung der entwickelten Gase dienen. Die beiden Wasserkanäle w und w^1 stehen am einen Ende des Apparates durch Rohre $w_2 w_2$ mit einem gemein-

samen Wasserzulauf *W*, und am entgegengesetzten Ende die beiden Gaskanäle durch Rohre h^1 und o^1 (letzteres in Fig. 76 durch ersteres verdeckt) je mit einem Gasscheider für Wasserstoff bezw. Sauerstoff in Verbindung, von denen *H* am Boden durch ein Fallrohr w_3 mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanals *w O*, ebenso mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanals w^1 kommunizirt. Die Gasscheider bestehen aus aufrecht stehenden cylindrischen Gefässen mit Gasauslass in der Decke. Der Wasserzufluss wird zweckmässig durch *W* so geregelt, dass die Gasscheider bis über die Einmündung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasscheider unter Mitreissen von Wasser einströmenden Gase trennen sich hier von diesem. Gleichzeitig sinkt Wasser aus jedem der Gasscheider durch das Fallrohr nach dem betreffenden Wasserkanal. Der Apparat kann vermittelst *a* entleert werden.

Die Elektrolyse soll mit einer Spannung von 2,5 Volt zwischen je zwei entgegengesetzten Elekroden vor sich gehen, aber nur eine Ausbeute von 54 $^0/_0$ der Stromstärke liefern. Es entspricht dies einer Gasmenge von 168 l Wasserstoff und 84 l Sauerstoff pro Kilowattstunde.

Fluor.

Ueber dieses Element hat uns bekanntlich Moissan bisher die werthvollsten und zuverlässigten Aufschlüsse gegeben. Seine Methode der elektrolytischen Fluorgewinnung und seine Apparate sind jedem Chemiker bekannt. Auch sein Werk über Fluor, in welchem er seine interessanten Arbeiten über diesen Körper zusammengestellt hat, bedarf ja keiner besonderen Empfehlung, um der allgemeinsten Anerkennung gewiss zu sein. Der wesentliche Vorzug der letzten Apparatkonstruktion Moissan's besteht bekanntlich darin, dass das theure Platin des Elektrolysirgefässes durch Kupfer ersetzt worden ist, nachdem Moissan erkannt hatte, dass letzteres Metall durch Bildung eines Ueberzuges von Kupferfluorid vollständig gegen eine weitere Einwirkung des Fluors geschützt wird. Auf diesen Wahrnehmungen fussend, haben nun C. Poulenc und M. Meslans einen für industriellen Betrieb verwendbaren Apparat konstruirt, in welchem hauptsächlich die folgenden für gutes Funktioniren wichtigen Forderungen mit grossem Geschick erfüllt worden sind:

1. Vermeidung der Fluorid-Isolationen des Moissan'schen Apparates, sowie jeder Löth- oder andern Verbindungsstelle in der Anodenzellenwand.
2. Schaffung eines den Anoden- und Kathodenraum trennenden, den Widerstand nicht zu sehr erhöhenden, elektrolytisch un-

wirksamen Diaphragmas, durch welches eine vollkommene Trennung von Fluor und Wasserstoff gewährleistet wird.

3. Schaffung der Möglichkeit, die wirksame Elektrodenfläche nach Bedarf zu vergrössern, dabei aber die Entfernung zwischen den entgegengesetzten Polen so klein wie möglich zu halten, um den Widerstand der zu elektrolysirenden Schicht, und somit auch schädliche Erwärmung, kurz den Energieverbrauch auf sein praktisches Minimum zu beschränken.

Die Firma Poulenc frères, Paris, hatte mehrere diesen Forderungen Genüge leistende Apparate in Paris ausgestellt, von welchen Borchers' Ausstellungsbericht (Verlag von W. Knapp, Halle 1900, S. 57—60) vollständige Konstruktionszeichnungen und Beschreibungen enthält.

Der überaus sinnreiche Gedanke der Herstellung und Erhaltung eines Diaphragmas bei der Fluorwasserstoff-Elektrolyse nach Moissan's Entdeckung, sowie die ganze Apparatkonstruktion verdienen die grösste Beachtung, und es ist gewiss nicht zu viel gesagt, dass wir in den Ergebnissen der Arbeiten von Moissan, Meslans und Poulenc die zweifellos brauchbare Grundlage für die Entwicklung einer Fluoridindustrie erblicken müssen.

Brom.

Nachdem wir im vorigen Bande dieses Jahrbuches über ein elektrolytisches Verfahren von Kossuth zur Bromgewinnung aus den Endlaugen der Chlorkaliumfabriken berichtet hatten, fanden wir in der Sammelausstellung für die chemische Industrie auf der Pariser Weltausstellung unter der Abtheilung elektrochemischer Präparate ebenfalls Brom ausgestellt, welches jedoch nicht nach dem eben erwähnten, sondern nach einem Verfahren von A. Wünsche auf den Konsolidirten Alkaliwerken zu Westeregeln hergestellt sein soll.

Ueber die im Jahre 1894 nach eigenen Entwürfen von ihm auf den konsolidirten Alkaliwerken in Westeregeln errichtete elektrolytische Anlage zur Bromgewinnung macht uns A. Wünsche, jetzt Direktor eines der Charlottenburger Werke der A.-G. Siemens & Halske folgende dankenswerthe Mittheilungen: Das Rohmaterial für die mit der Kali-Industrie verbundene Bromfabrikation bildet die Endlauge, welche bei der Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium und Chlormagnesium schliesslich abfällt. Sie enthält:

Br (in Form von Bromid) . .	0,2	bis	0,3 %
$MgCl_2$	30	„	32 „
$MgSO_4$	1	„	2 „
NaCl und KCl	1	„	2 „

Bis zur Inbetriebsetzung der Anlage von Wünsche geschah die Bromgewinnung nach dem bekannten Verfahren der Destillation der Endlauge mit Braunstein und Schwefelsäure. Von letzterer musste ein grosser Ueberschuss angewendet werden, damit sie bei der grossen Verdünnung durch die Endlauge auf den Braunstein einwirke.

Die so einfach scheinende Aufgabe, das Bromid der Lauge elektrolytisch zu spalten und das frei gemachte Brom zu gewinnen, wird erschwert durch folgende Umstände:

1. Wegen des geringen Gehaltes der Lauge an Brom muss den elektrolytischen Apparat eine Flüssigkeitsmenge durchströmen, welche 400 bis 500mal so gross ist als das zu gewinnende Produkt.

2. Das frei gemachte Brom bleibt in der Flüssigkeit gelöst (diese würde sogar die 20fache Menge Brom in Lösung erhalten) und muss durch Destillation isolirt werden, wobei metallene Gefässe nicht verwendbar sind.

3. Der Wärmeaufwand für das Abtreiben des Broms aus der grossen Flüssigkeitsmenge ist so bedeutend, dass es geboten ist, die Wärme der erschöpften Lauge für Anwärmung der zur Verarbeitung kommenden frischen Lauge auszunutzen.

4. Die abfallende erschöpfte Lauge darf kein freies Brom enthalten und auch nicht sauer sein, da sie in eisernen (viele Kilometer langen) Rohrleitungen abgeführt wird.

Die in Vorstehendem angeführten Bedingungen hat Wünsche dadurch erfüllt, dass die elektrolytischen Apparate kontinuirlich mit auf 80° C. angewärmter Lauge beschickt wurden. Die aus den Anodenräumen austretende, freies Brom enthaltende Lauge fliesst in einem geschlossenen thönernen, eisenumkleideten Rohrnetz kontinuirlich nach Kolonnenapparaten, in denen sie durch entgegenströmenden Dampf von Brom befreit wird.[1] Die aus den Kolonnenapparaten austretende, noch etwas freies Brom enthaltende heisse Lauge dient zur Beschickung der Kathodenräume. Nachdem sie diese passirt hat, enthält sie kein freies Brom und ist alkalisch. Dann fliesst sie durch einen kupfernen Gegenstromapparat und giebt ihre Wärme an die nach den Anodenräumen strömende, neu zur Verarbeitung gelangende Endlauge ab. Die Möglichkeit, die erschöpfte Anodenlauge als Kathodenlauge zu verwenden, beruht darauf, dass konzentrirte Chlormagnesiumlösung fähig ist, Magnesiumhydroxyd zu lösen, wie solches an den Kathoden, aus dem Magnesium

1) Da sie bereits der Siedetemperatur nahe war, so konnte sie direkt in die Kolonnenapparate geleitet werden.

durch Wasserzersetzung gebildet wird. Aber es muss hier angeführt werden, dass, trotzdem die Lauge im Stande wäre, eine bedeutend grössere Menge Magnesiumhydroxyd zu lösen und trotz der lebhaften Strömung an den Kathodenflächen, doch diese mit der Zeit sich mit einer Magnesiaschicht bekleideten, welche von Zeit zu Zeit durch Salzsäure entfernt werden musste, da der Widerstand der Bäder bedeutend stieg.

Ferner ist zu bemerken, dass das aus der Anodenlauge abgetriebene Brom stets chlorhaltig ist, wiewohl die Menge des Laugenzuflusses der Ampèrezahl stets in der Weise angepasst war, dass in der Lauge ein Ueberschuss von unzersetztem Bromid blieb.[1]

Für das Abtreiben des Broms in den Kolonnenapparaten wird der Rückdampf der Maschine verwendet, welche die Dynamo treibt, so dass für die ganze Fabrikation nicht mehr Wärme aufgewendet wird, als zur Erzeugung der Elektricität nöthig ist.

Die Elektrolyse des Bromids kann in der sehr konzentrirten Chlormagnesiumlösung, der Endlauge, ohne Diaphragma ausgeführt werden, da an der Kathode keine unterbromige Säure oder deren Salze gebildet werden, sondern nur ein Theil des an der Anode in freien Zustand gesetzten Broms zu Bromwasserstoff resp. Bromid reduzirt wird. Wünsche hatte daher die ersten Apparate für Versuche in grösserem Maassstabe ohne Diaphragmen gebaut. Verschiedene Uebelstände (Reduktion der Stromausbeute auf 50% und der Bromgehalt des entweichenden Wasserstoffes), namentlich aber die oben angeführten, ausserhalb der Elektrolyse stehenden Fabrikationsbedingungen liessen es vortheilhafter erscheinen, Diaphragmen anzuwenden.[2]

Die Fig. 80 bis 82 zeigen Gestalt und Bau eines einzelnen Bades, von denen gegen 50 Stück aufgestellt sind und von denen 40 bis 45 Stück hintereinander geschaltet gleichzeitig betrieben werden. Der Zu- und Abfluss der Elektrolyten geschieht für jeden Apparat getrennt (also nicht in Reihe verbunden) aus und nach gemeinschaftlichen Rohrnetzen in kontinuirlichem, durch besondere Vorrichtungen der jeweilig arbeitenden Ampèrezahl angepassten Strome. Bei den Vorrichtungen für gleichmässige Vertheilung der Flüssigkeitsmengen

1) Der Umstand, dass trotz der Gegenwart freien Chlors Bromid bestehen kann und ersteres bei der Destillation entweicht, ist wohl durch die Bildung von Chlorbrom zu erklären.

2) Einige Jahre später wurde ein D. R.-Patent ertheilt, lautend — nicht etwa auf einen besonderen Apparat — sondern ganz allgemein auf Bromelektrolyse ohne Diaphragma! Wünsche's Einspruch dagegen blieb unbeachtet.

auf die einzelnen Apparate ist darauf Bedacht genommen, dass die durch die Flüssigkeitsstrahlen herbeigeführten Neben- und Erdschlüsse möglichst unschädlich gemacht werden. Ein Kasten aus Steingut (500 mm breit, 600 mm lang, 320 mm tief) trägt auf seinem eben

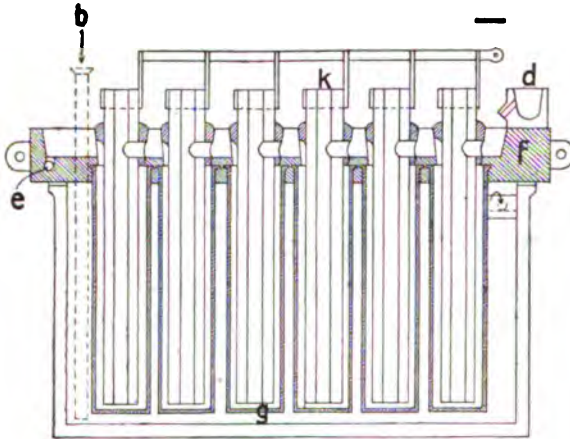


Fig. 80.

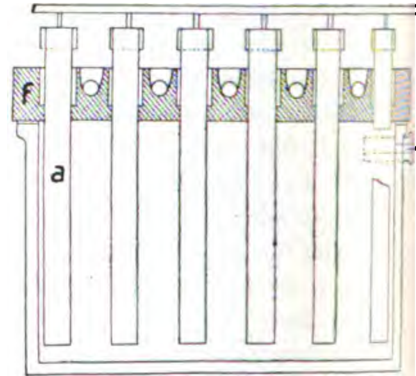


Fig. 81.

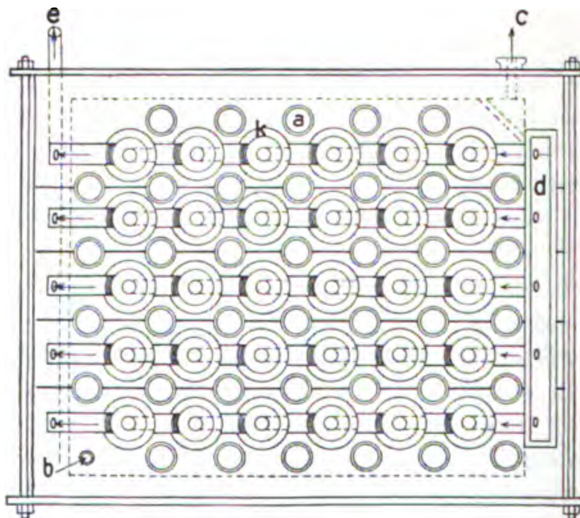


Fig. 82.

a **Anoden.**
k **Kathoden.**
b **Anodenzufluss.**
c **Anodenabfluss.**
d **Kathoden langsam zufliessend.**
e **Kathoden langsam abfliessend.**
f **Fünftheiliger Deckel.**
g **Thonzellen.**

geschliffenen Rande luftdicht einen aus Cementguss in fünf Theilen angefertigten Deckel *f*. Die Steingutkästen wurden später durch solche aus Cement ersetzt, da erstere Sprünge bekamen. Die überall luftdicht abgeschlossenen Kästen bilden die Anodenräume. Sie stehen durch einen 2 cm unterhalb des Randes befindlichen Ueberlauf- und

Rohrstutzen *c* mit dem nach den Kolonnen führenden Rohrnetze in Verbindung. Der Zulauf der Lauge geschieht durch das Rohr *b*, welches durch den Deckel bis nahe an den Boden führt.

Den Kathodenraum bilden 30 Stück poröse Thonzellen *g* von 70 mm l. W. und 320 mm Höhe, welche mit ihrem oberen Rande zu je sechs in einer Reihe in die fünf Abschnitte des Deckels eingegossen sind.

Als Anoden *a* dienen 39 Stück Kohlenrundstäbe von 35 mm Durchmesser und 420 mm Länge. Dieselben sind wie in den Figuren ersichtlich angeordnet, im Deckel mit Gips vergossen und untereinander leitend verbunden. Als Kathoden dienen 30 Stück Kohlenröhren *k* von 50 mm äusserem Durchmesser und 450 mm Länge. Sie sind an ihrem oberen Ende mit einem Konus aus einer Cementmasse umgossen, vermittelst dessen sie in entsprechenden Höhlungen des Kastendeckels ruhen und in die Thonzellen hineinragen. Die eigenthümliche Aufhängung der Kathoden im Verlaufe einer jedes der fünf Deckelsegmente durchziehenden Rinne, ferner die einseitliche Durchbohrung der Kohlenröhre und des Aufhängekonus in der Höhe dieser Rinne und die Aussparung im gegenüberliegenden Theile des Konus bewirkt, dass die Lauge, welche die fünf Rinnen des Deckels durchströmt, gezwungen wird, innerhalb des Kohlenrohres in die Thonzellen unten einzutreten, an der äusseren Cylinderfläche der Kohle entlang aufzusteigen und durch die erwähnte Aussparung und den angrenzenden Rinnentheil in die nächste Zelle zu treten. Die fünf Rinnen werden von dem Troge *d* aus durch in gleicher Höhe angebrachte Oeffnungen gespeist. Die Lauge durchströmt der Reihe nach die sechs Zellen jedes Kastensegments und tritt schliesslich in das horizontale, auf tieferem Niveau im Deckel befindliche Abflussrohr *e*, welches durch das Rohrnetz nach dem Anwärmeapparat führt. Der Auftrieb des Wasserstoffes an der äusseren Mantelfläche der Kohlen bewirkt, dass die Strömung der sehr grossen Laugenmengen[1] mit sehr geringem Gefällverlust vor sich geht. Aber trotz der lebhaften Strömung an den Kathodenflächen fand, wie erwähnt, Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd und sehr hartem Magnesiumoxydchlorid statt, und da hierdurch auch die Tragkonus in ihren Höhlungen festwuchsen und bei gelegentlicher Reinigung der Zellen schwer herauszunehmen waren, so wurden später die Kohlenkathoden durch Kupferblech ersetzt und in die Thonzellen eine Scheidewand aus

1) Ca. 4 cbm in 24 Stunden durch die Zellen jedes Kastens; ungefähr ebensoviel fliesst durch den Anodenraum.

einem dünnen Holzbrett gesetzt. Letzteres geschah, um der durchfliessenden Lauge die ab- und aufsteigende Richtung vorzuschreiben.

Jedes der Bäder arbeitete mit 150 Ampère bei 3,4 Volt Spannung. Die Polarisation betrug 1,7 Volt. Die Stromdichte an den Elektroden (die berührte Oberfläche der Anoden ist gleich der der Kathoden) betrug 115 Ampère pro 1 qm, der Widerstand jedes Kastens 0,011 Ohm.

Von 44 Bädern wurden in 24 Stunden etwas über 300 kg Rohbrom erzeugt. Die Stromausbeute betrug 68 bis 70 % der theoretischen Ampèreleistung. Diese Zahl bezieht sich aber auf das wirklich gewonnene, von Chlor befreite rektifizirte Brom. Mit Berücksichtigung der Verluste bei der Destillation und Rektifikation, sowie des nebenbei entstandenen freien Chlors stellt sich der Wirkungsgrad etwas günstiger.

Sauerstoff—Ozon.

Die Darstellung gewöhnlichen Sauerstoffes wurde schon unter „Wasserstoff" berücksichtigt; es bleiben daher nur noch einige Notizen über Ozon nachzutragen.

Die Erzeugung und direkte Verwendung des Ozons zur Sterilisation von Trinkwasser nach dem Verfahren von Marmier und Abraham war in einer grossen Demonstrationsanlage auf der Pariser Weltausstellung zu sehen. Der Apparat selbst ist schematisch in Fig. 83 dargestellt. Zwei Gusseisenkästen D_1 und D_2 sind, durch zwei Glasplatten P und den zwischen letzteren frei gebliebenen Raum von einander getrennt, parallel zu einander in einem hermetisch geschlossenen Gehäuse aufgehängt. Ein Rohr a führt die Luft zu, welche nach Durchgang durch den Zwischenraum zwischen den Glasplatten durch das Rohr o wieder austritt. Die Hohlräume in den Elektroden D_1 und D_2 dienen zum Kühlen der letzteren. Die hier ozonisirte Luft, welche vor ihrem Eintritt in den Apparat sorgfältig getrocknet ist, wird nun in einen Rieselthurm geschickt, in welchem sie von unten aufsteigend dem von oben abwärts rieselnden Wasser entgegenströmt.

Bei der Nothwendigkeit kühlbarer Elektroden musste naturgemäss die Isolirung der Wasserschichten grosse Schwierigkeiten machen. Hierauf beziehen sich Vorschläge in dem deutschen Patente Nr. 106711 vom 12. August 1897, von denen wir uns auf Widergabe des folgenden beschränken (Fig. 84 und 85):

Das Wasser fliesst aus einem Hahn oder Rohr R^1 in einen Behälter R^2, welcher unten mit einem glockenartigen, nach unten offenen Einsatz S^1 versehen ist, innerhalb dessen ein Abflussrohr nahe der oberen Decke dieses Einsatzes ausmündet. In Folge dieser Ein-

richtung kann das Wasser aus dem Behälter R^2 durch das Abflussrohr nur ausfliessen, nachdem das Wasser über das Niveau der oberen Ausmündung dieses Abflussrohres gestiegen ist. Nach Erreichung dieses Höhenstandes fliesst dann nahezu das ganze im Behälter R^2 enthaltene Wasser durch das Abflussrohr aus, da der durch das Abflussrohr abfliessende Wasserstrahl eine saugende Wirkung ausübt. Hierauf wird der weitere Ausfluss von Wasser aus dem

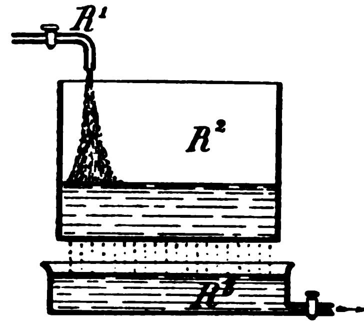


Fig. 84.

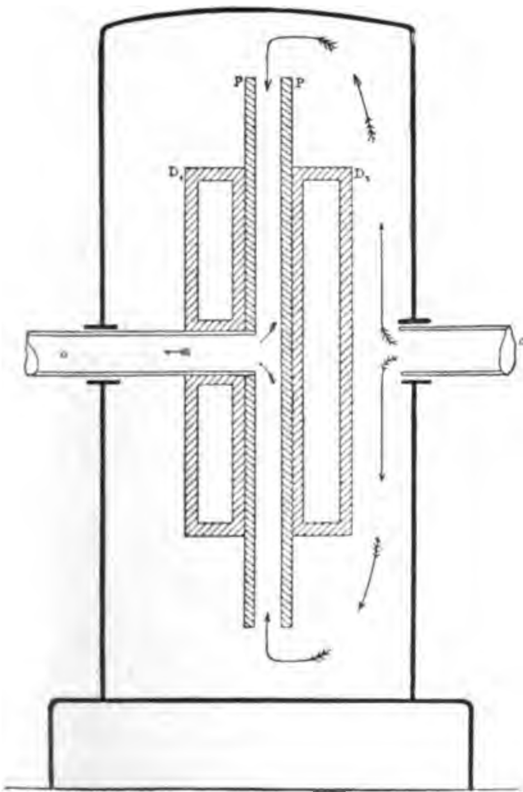


Fig. 83.

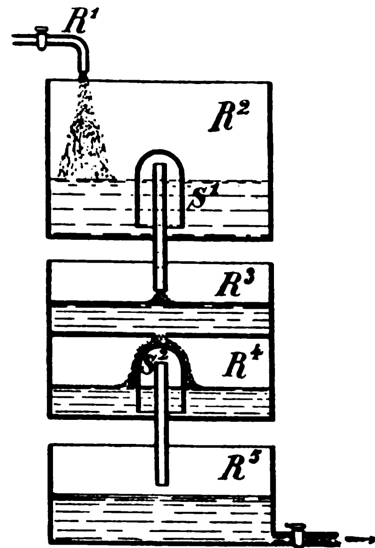


Fig. 85.

Einsatz S^1 durch Eintritt von Luft in diesen Einsatz verhindert, und nun muss erst das Wasser im Gefäss R^2 wieder bis zur Höhe der oberen Ausmündung des Abflussrohres steigen, ehe R^2 wieder ausfliesst. In der Zwischenzeit bleibt also der Wasserstrom unterbrochen. Unterhalb R^2 liegt ein ähnliches Gefäss R^3, dessen unterer Theil zweckmässig durch eine mit einer mittleren Oeffnung versehene Zwischenwand von der oberen abgetheilt ist. Die aus dem oberen Gefäss abfliessende

Flüssigkeit gelangt zuerst in den oberen Theil des Gefässes R^3 und fliesst von hier durch die mittlere Oeffnung allmählich in den unteren Theil R^4 des Behälters ein, der wie R^2 einen Einsatz enthält und ebenso wirkt. Aus dem Abflussrohr des Behälters R^4 gelangt das Wasser in einen Behälter R^5, aus welchem es in beliebiger Weise den Elektroden zufliessen oder abgeführt werden kann.

Aus der beschriebenen Anordnung ergiebt sich, dass der untere Behälter R^3, bezw. R^4, das Wasser aus dem oberen Behälter R^2 aufnimmt, während aus R^4 kein Wasser abfliesst. Erst wenn R^2 entleert und daher der Zufluss zum Behälter R^3 unterbrochen ist, fliesst aus dem Behälter R^4 das Wasser aus, so dass der Wasserstrom stets entweder im Ausflussrohr des oberen Behälters R^2 oder dem des Behälters R^4 unterbrochen ist. Die Patentschrift enthält noch die Anordnung der Kühlvorrichtung in den Elektroden, ohne jedoch damit etwas wesentlich Neues zu beschreiben.

Ueber die Wirksamkeit derartiger Anlagen berichtete ein ausführliches Gutachten, von welchem Abdrücke auf der Pariser Ausstellung vertheilt wurden. In Borchers' Berichte über die Elektrochemie auf der Weltausstellung (Verlag von W. Knapp, Halle a. S.) wurden auf Seite 61 die wesentlichsten Punkte in Uebersetzung wiedergegeben. Bis jetzt ist ausser einer Versuchsanlage der Stadt Lille, wo auch die in dem Gutachten niedergelegten Beobachtungen gemacht worden sind, noch eine kleine Anlage auf den Bergwerken von Boleo in Mexiko in Betrieb.

Otto hat seine Ozonapparate (vergl. Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 42 und D. R. P. Nr. 96400) durch Anordnung beweglicher Scheiben zwischen den festen Elektroden für die Einleitung und zu stufenweise aufeinander folgenden Unterbrechungen der Entladungen geeigneter zu machen versucht. Die deutsche Patentschrift Nr. 106514 vom 30. März 1899, die englische Patentschrift Nr. 6883 von 1899 und ein Referat in der Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 442 enthalten Beschreibungen und Abbildungen einiger neuer Ausführungsformen dieser Apparate.

Bei der Benutzung von Wechselstrom zur Ozon-Erzeugung sind nach Nernst diejenigen Wechselzahlen, die etwa der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen, besonders wirksam. Solche Wechselzahlen aber sind mit Maschinen direkt nicht mehr zu erreichen, weshalb Verley (D. R. P. Nr. 108376 vom 20. August 1897) die Entladungen eines Kondensators, der dem Ozonisator parallel geschaltet ist, benutzt. Vor dem Ozonisator ist eine Funkenstrecke eingeschaltet. Zur Erzielung eines günstigen Effektes ist eine blaue

Färbung der Funken unter Vermeidung der gelben und weissen erforderlich.

Phosphor.

Die Praxis bestätigt mehr und mehr, dass für Prozesse, welche unter so hohen Temperaturen verlaufen, wie die Phosphatreduktion, deren Rückstände einen so nachtheiligen Einfluss auf jedes von aussen erhitzte Gefässmaterial ausüben, die elektrische, vom Innern der Retorten ausgehende Erhitzung die einzig zweckmässige ist. In Deutschland hat die chemische Fabrik Griesheim-Elektron zu Frankfurt a. M. schon seit längerer Zeit die elektrische Phosphorfabrikation aufgenommen. In Frankreich ist auch die Société d'Electrochimie, Paris, zu dieser Fabrikation übergegangen. Dass in England die bekannte Firma Albright & Wilson schon seit Jahren elektrisch arbeitet und unter der Firma Olbury Electrochemical Co. eine Filiale auf dem Gebiete der Niagara Falls Electric Power Co. errichtet hat, haben wir in frühern Berichten schon mitgetheilt. Ueber das von allen diesen Fabriken benutzte Verfahren selbst ist naturgemäss nichts Neues zu berichten, da, nachdem das Liebig'sche Verfahren durch Anwendung elektrischer Erhitzung durchführbar geworden ist, man wohl kaum ein einfacheres Verfahren aufzufinden im Stande sein wird. In den für die Phosphorfabrikation benutzten Oefen sind ja natürlich viele Modifikationen möglich, und wird man selbstverständlich auch hier auf die einfachsten Formen zurückkommen. Die Electric Reduction Co. hat ja zwar eine sehr einfache Ofenform für diesen Zweck in Vorschlag gebracht, wie sich jedoch Patentämter finden konnten, auf einen so bekannten Apparat Patente zu ertheilen, ist schwieriger verständlich. Auch der umfangreiche Vorprüfungsmechanismus des deutschen Patentamtes hat in diesem Falle wieder einmal vollständig versagt. Die Patentschrift Nr. 107736 vom 4. Februar 1898 enthält thatsächlich nur Skizze und Beschreibung eines im grossen Maassstabe ausgeführten Borchers'schen Widerstandsofens.

Kohlenstoff.

Ueber die Herstellung von amorphem Kohlenstoff, „Acetylenschwarz", aus Acetylen nach Hubou berichteten wir schon im vorigen Bande dieses Jahrbuches, S. 299. Der von Hubou benutzte Apparat war in Paris ausgestellt und wurde in Thätigkeit vorgeführt. Abbildung und Beschreibung des Apparates sowie eine Berechnung der Herstellungskosten des Acetylenschwarzes finden sich in Borchers, Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900 (Verlag von W. Knapp, Halle a. S.), S. 63.

Burke, Kaufhold und Russel wollen Anthracit oder andere magere Kohle dadurch in reinen, elektrisch leitfähigen Kohlenstoff verwandeln, dass sie derartige Kohlen in eine geeignete Retorte füllen, auf die Kohlefüllung zunächst einen Bogen Papier, dann einen Verschluss von Thon und darauf eine Schicht Holzkohle bringen und die Retorte nebst Inhalt so lange erhitzen, bis keinerlei Gase mehr entweichen. Die Erfinder glauben auf diese Weise alle Verunreinigungen so weit austreiben zu können, dass eine reine, elektrisch leitfähige und für die meisten Zwecke elektrisch verwendbare Kohle zurückbleibt (Engl. P. Nr. 124434 von 1900).

Nach einem neuen amerikanischen Patente Nr. 645285 vom 13. März 1900 hat Acheson die Ansprüche seiner früheren Patente auf die Herstellung von Graphit noch beträchtlich erweitert. Schon in früheren Berichten (vergl. besonders dieses Jahrbuch Band 6 Seite 294 u. f.) haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die den Acheson'schen Patenten zu Grunde liegende Beobachtung schon längst vor Acheson von Borchers gemacht und im Jahre 1897 (vergl. Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 3, S. 393—398) veröffentlicht worden sei. Nun ist wohl nichts selbstverständlicher, als dass die Beimischung der in Frage kommenden Oxyde zu dem kohlenstoffhaltigen, in Graphit überzuführenden Material dann nicht nöthig ist, wenn ein solches Material, z. B. die eine oder andere der natürlichen Kohlensorten, in ihren Aschenbestandtheilen bereits das eine oder andere der hier vorwiegend wirksamen Oxyde enthält. Acheson und das amerikanische Patentamt halten diesen Gedanken jedoch für patentfähig, und so wurde auch das oben bezeichnete Patent ertheilt, wonach eigentlich jede Kohle, da Kieselsäure, Aluminium und Eisen wohl in allen Kohlenaschen nachgewiesen ist, sich ohne weitere Zusätze zur Graphiterzeugung eignet. Als weniger geeignet für die Erzeugung eines gleichmässigen Materials nennt Acheson die backenden Kohlen, da in denselben, während sie beim Erhitzen unter Luftabschluss schmelzen, eine Entmischung zwischen den Verbindungen organischen und mineralischen Ursprunges vor sich geht.

Die Erhitzung selbst erfolgt durch Einschalten der zu graphitirenden Masse als Widerstand in einen entsprechenden Stromkreis.

Zur Ausführung derselben hat sich Acheson das folgende Verfahren patentiren lassen (U. S. A. P. Nr. 645284 vom 13. März 1900). In einem weiten Ofen *A*, *B*, *C*, *D* ist die Heizkammer *E* mit wärmebeständigem Material *F* ausgekleidet. Für letzteren Zweck verwendet Acheson Carborundum. Die Heizkammer kann durch den Trichter *G* gefüllt werden, während zur Entleerung derselben im Boden des Ofens

eine Transportschnecke *J* vorgesehen ist. Die Elektroden *I*, *I'* sind so angeordnet, dass sie möglichst weit in die Heizkammer hineinragen, damit die Erhitzungszone von den Wänden möglichst weit entfernt bleibt. Die Elektroden setzen sich aus dicken Stäben in der Weise zusammen, wie es in den Fig. 86 und 87 dargestellt ist. Um das aus dem Ofen auszutragende Material vor dem Verlassen des Ofens abkühlen zu können, ist ein Kühlrohrsystem *K* vorgesehen. Ausserdem sind Oeffnungen *C* zum Entweichen der Gase, Oeffnungen *H* zum Beobachten der Arbeit im Innern des Ofens, sowie zum Stochen bei Betriebsstörungen vorgesehen.

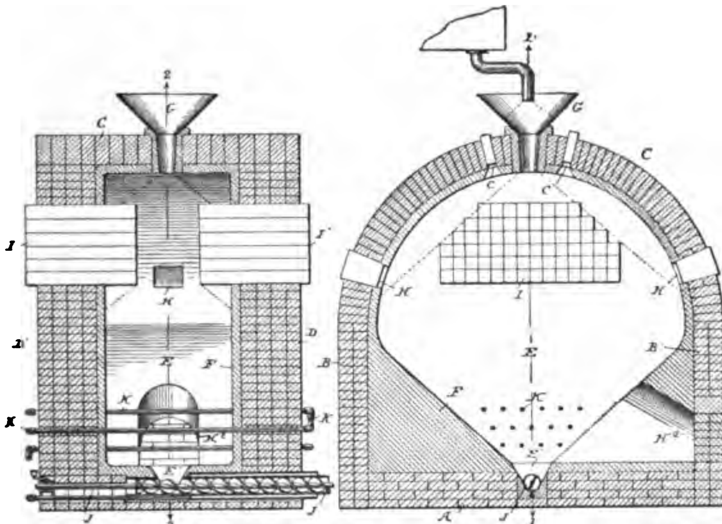


Fig. 86. Fig. 87.

Speziell bei der Herstellung des Graphits nach dem oben beschriebenen Verfahren erfordert ein Ofen, welcher stündlich etwa 240 kg Graphit liefern soll, bei einer Elektrodenentfernung von 500 mm eine Stromstärke von 37500 Ampère, wobei nur eine Spannung von etwa 12 Volt verbraucht werde. Der Gesammtquerschnitt jeder Elektrode beträgt 7800 bis 8000 qcm.

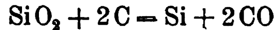
Silicium.

Nach einem sehr interessanten, für technische Zwecke aber ohne Zweifel zu theurem Verfahren will Scheid (D. R. P. Nr. 108817 vom 1. März 1899) Silicium durch Umsetzung von Carborundum mit Kieselsäure oder sauren Silikaten, bezw. Mischungen letzterer beiden Stoffe im elektrischen Ofen erhalten. Der Vorgang soll sich nach folgender Formel vollziehen:



$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO.$$

Nach einer neueren deutschen Patentschrift Nr. 112800 vom 8. August 1899 ist die vorherige Herstellung von Carborundum unnöthig; er setzt vielmehr zu der nach der Gleichung



$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

sich berechnenden Menge von 60 g Kieselsäure und 24 g Kohle etwa 5—30% vom Gewichte der angewendeten Kieselsäure eines sauren, neutralen oder basischen Silikats der Alkalien, Erdalkalien oder Erden, indem er die feinst gepulverten Rohmaterialien, Quarz und Kohle, und z. B. saures Wasserglas in obigen Mengenverhältnissen aufs Innigste mischt; z. B. werden 60 kg Quarz, 24 kg Kohle mit 3—18 kg eines Natronwasserglases von der Formel $Na_2Si_3O_7$ entsprechend einem Gehalte von circa 75% SiO_2 und 25% Na_2O in einer Kugelmühle aufs Innigste vermischt. Man kann auch ohne Beeinflussung des Resultates neutrale, z. B. nach der Formel Na_4SiO_4, oder auch basische nach der Formel Na_6SiO_5 zusammengesetzte Silikate verwenden; ebenso kann man die sauren, neutralen oder basischen Silikate der Erdalkalien oder Erden, z. B. des Aluminiums, mit gleich gutem Erfolg anwenden.

Am vortheilhaftesten hat sich bein praktischen Ofenbetrieb die Verwendung eines sauren Wasserglases von oben angegebener Formel $Na_2Si_3O_7$ erwiesen, und zwar im Verhältniss eines Zusatzes von 6 bis 8 kg dieses Wasserglases zu 60 kg Quarzmehl und 60 kg Kohle.

Deutsche Patente.

Langbein, Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure u. Alkalien. Nr. 109533.

Schmidt, Apparat zur Elektrolyse von Wasser. Nr. 111131.

Frank, Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Carbiden. Nr. 112416.

Scheid, Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Silicium. Nr. 112800.

Electric Reduction Co. Limited, Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigen Material mittelst elektrischer Widerstandserhitzung. Nr. 112832.

Brown und Steadman, Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff oder anderen Gasen. Nr. 116410.

Schenk, Verfahren zur Herstellung graphitirter Kohle. Nr. 116822.

Boehringer & Söhne, Verfahren zur Aktivirung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. Nr. 117129.

Yarnold, Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittelst Elektrizität. Nr. 117563.

Englische Patente.

Lamprey, Ozon. Nr. 5322 von 1899.

Teisler, Reinigung von Graphit. Nr. 23233 von 1899.

Andreoli, Ozon. Nr. 1356 von 1900.

Thomson, Amorpher Phosphor. Nr. 6818 von 1899.

Acheson, Graphit. Nr. 3215 von 1900.

Scheid, Herstellung von krystallisirtem Silicium. Nr. 18659 von 1899.

Garuti e Pompili, Apparate zur Elektrolyse von Wasser. Nr. 12950 von 1900.

Amerikanische Patente.

Brown, Apparat zur Herstellung von Sauerstoff. Nr. 640531.

Armstrong und Neel, Ozon. Nr. 642663.

Acheson, Herstellung von Graphit. Nr. 645285.

Lamprey, Ozon. Nr. 648764.

Knaur, Buck & Jacobs, Silic. Nr. 648463.

Teisler, Reinigung v. Graphit. Nr. 651537.

Elworthy, Ozon-Apparat. Nr. 653978.

Riley und Kershaw, Apparat zur Gewinnung und Speicherung von Sauerstoff. Nr. 653261.

Metalle.

A) Gewinnung der Metalle.

Alkalimetalle.

Natrium.

Ueber wesentliche Neuerungen in den Methoden und Apparaten zur Natriumgewinnung ist in diesem Jahre nicht zu berichten; doch sei auf Versuche hingewiesen, welche die Beseitigung der bisherigen Schwierigkeiten zur praktischen Durchführung der Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes zum Gegenstande haben.

A. Fischer macht in der Zeitschrift für Elektrochemie 1900, 7, 349 Mittheilungen über Versuche, welche er in Borchers' Laboratorium für Metallurgie an der Aachener Hochschule ausgeführt hat, um die Bedingungen der Abscheidung von Natrium aus geschmolzenem Natriumchlorid festzustellen. Es gelang ihm, einen Theil der Verluste, welche in den bisher bekannten Apparaten stattfanden, zu beseitigen; doch ist es ihm noch nicht gelungen, eine völlig befriedigend funktionirende Vorrichtung zur ununterbrochenen Abführung des in seinem Apparate sich abscheidenden Natriums ausfindig zu machen. Die Versuche werden indessen fortgesetzt und sind weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt, nach deren Veröffentlichung wir näher auf die Versuchsreihe eingehen werden.

Die Fabrikation des Natriums ist seit dem Erscheinen von Borchers' Bericht über den Stand der elektrochemischen Technik im Jahre 1899 wesentlich in denselben Händen geblieben.

In Deutschland arbeiten die Elektrochemische Fabrik Natrium zu Rheinfelden, sowie die Farbwerke vorm. Meister,

Lucius & Brüning, Höchst a. M., nach wie vor nach dem System Castner. Die Elektrochemischen Werke Bitterfeld haben sich bekanntlich inzwischeu mit der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron vereinigt, welche nach dem von Rathenau und Suther ausgearbeiteten Verfahren D. R. P. Nr. 96672 arbeiten. Wir haben über dieses Verfahren schon in Bd. 5 dieses Jahrb. S. 355 berichtet.

In England ist es nur die Aluminium Co. zu Oldbury, welche die Fabrikation des Natriums, und zwar nach Castner'schem System aufrecht erhält.

Frankreich scheint augenblicklich überhaupt keine Natriumfabrik zu besitzen, was wohl dadurch bestätigt wird, dass auf der Pariser Weltausstellung in den französischen Abtheilungen der chemischen Industrie kein Natrium vertreten war.

Von den aussereuropäischen Ländern besitzen nur die Vereinigten Staaten Nordamerikas eine Natriumfabrik in den Werken der Niagara Electrochemical Company zu Niagara Falls im Staate New York. Hier ist für Natriumfabrikation eine Wasserkraft von 400 P. S. verfügbar gemacht worden.

Lithium.

Eine besonders interessante Methode zur Herstellung von Lithium wurde von Kahlenburg im Journ. physic. Chemistry **3**, 602—603 bekannt gegeben. Nachdem schon durch die Leitfähigkeitsbestimmungen von Lasczynski und Gorski (Zeitschrift für Elektrochemie, 1897, **4**, 290) festgestellt worden war, dass Lithiumchlorid in Pyridin unter elektrolytischer Dissociation löslich sei, gelang es Kahlenburg, durch Elektrolyse einer konzentrirten Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin unter Benutzung einer Kohlenplatte als Anode und einer Eisenplatte als Kathode bei Stromdichten von 0,2 bis 0,3 Ampère pro 100 qcm bei 14 Volt Spannung das Lithium in dichter, gut haftender, silberweisser, metallischer Form niederzuschlagen.

Erdalkalimetalle.

Calcium.

Ueber ein elektrolytisches Verfahren der Herstellung von Calcium nach Moissan haben wir schon vor zwei Jahren berichtet und brauchen daher nur hinzuzufügen, dass grössere Mengen dieses Metalles in Paris ausgestellt waren.

Magnesium.

Um natürlichen Carnallit für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor direkt verwendbar zu machen, soll

derselbe nach dem deutschen Patente Nr. 115015 der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen ohne vorgängige Reinigung, also auch ohne Entfernung des in den Naturprodukten meist enthaltenen Kochsalzes, entwässert und eingeschmolzen werden. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden klaren, durchsichtigen Schmelze wird nun durch Hinzufügung von Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlichem Carnallit so regulirt, dass die Zusammensetzung der entwässerten Schmelze etwa der Formel



$$MgCl_2 KCl NaCl$$

entspricht, mit anderen Worten also etwa 41,66 % $MgCl_2$, 32,66 % KCl und 25,66 % NaCl enthält. Das Reguliren der Schmelze erfolgt bei hohem Prozentgehalt an Carnallit durch Zusatz von NaCl, bei niedrigem Prozentgehalt durch Zusatz von $MgCl_2$ und KCl.

Diese Schmelze gelangt zur Elektrolyse. Während derselben wird dieselbe durch Ersatz des zersetzten $MgCl_2$ auf der angegebenen Zusammensetzung erhalten. Durch Hinzufügen von geeigneten Zuschlägen wird das Bad stets basisch erhalten.

Damit sich das Metall in zusammenhängender Form ausscheidet, wird dem Bad Fluorcalcium zugesetzt. Diese Zusätze bewirken auch, dass die Apparate widerstandsfähiger, sowie metallisch blank bleiben.

Der elektrolytische Prozess verläuft mit dieser Schmelze glatt und ohne Störung. Auch ist ein ununterbrochener Betrieb ermöglicht.

Die Menge des Zusatzes von Alkalien oder Alkalisalzen zur Flüssigkeit ist so zu bemessen, dass die Dichte derselben etwa 15° B. beträgt.

Die erwähnten Stoffe brauchen nicht rein zu sein; man kann sie so verwenden, wie der Handel sie darbietet.

Ueber ein elektrolytisches Verfahren von Hilberg (D. R. P. Nr. 110403 vom 5. Februar 1898) zur Gewinnung von Metallen, wie Magnesium, aus ihren Halogenverbindungen haben wir schon im vergangenen Jahre nach dem englischen Patente desselben Erfinders berichtet.

Die Fabrikation des Magnesiums hat durch die Herstellung leichter und gut verarbeitbarer Legirungen, besonders durch Mach's (vergl. dieses Jahrbuch **6**, Seite 302) Magnalium, einige Anregung zu lebhafterer Arbeit gefunden. Ausser der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen, deren Geschäftsbetrieb sich während der letzten Jahre wesentlich gehoben hat, ist als weiterer Fabrikant die Chemische Fabrik Griesheim-Elek-

tron hinzugetreten, welche nach einem von Rathenau und Suther auf den Elektrochemischen Werken zu Bitterfeld ausgearbeiteten Verfahren fabrizirt, über das jedoch bis jetzt keine Mittheilungen in die Oeffentlichkeit gelangt sind. In den übrigen Kulturstaaten ausser Deutschland giebt es keine Magnesiumfabrik.

Erdmetalle.

Aluminium.

Die Aluminiumindustrie ist schon seit Jahren in jenes ruhige Entwicklungsstadium eingetreten, welches jede auf gesunder Grundlage ruhende Industrie kennzeichnet. Es ist nur natürlich, dass die Bestrebungen, die Darstellungsmethoden des Aluminiums zu verbessern, mehr und mehr in den Hintergrund treten, sind doch die Patentlisten des verflossenen Jahres thatsächlich frei von Erfindungen neuer Aluminiumprozesse; die von Héroult eingeführte Arbeitsweise ist ja auch so einfach und entspricht so vollkommen dem, was wir in der metallurgischen Technik von einem rationellen Betriebe erwarten können, dass es nicht Wunder nehmen kann, wenn sich heute sämmtliche Aluminiumfabriken dieses Arbeitsprinzip zu eigen gemacht haben. Wenn auch von den amerikanischen Fabriken und der Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue behauptet wird, dass sie nach dem Verfahren von Hall arbeiten, so mag das ja mit Bezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten zutreffen; Apparat und Arbeitsweise sind aber diejenigen Héroult's; sein Gedanke, den Elektrolyten selbst als Erhitzungswiderstand zu benutzen und damit die Wärmequelle dorthin zu verlegen, wo sie einzig und allein gewünscht ist, hat die Aluminiumindustrie begründet. Von ganz besonderem Interesse waren daher die vor dem internationalen Kongresse für Bergbau und Metallurgie in Paris von Héroult persönlich gemachten Mittheilungen über die Entstehung seines Verfahrens.

Ueberzeugt, dass die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums zu einem praktischen Ziele führen müsse, richtete Héroult nach vielen vergeblichen Versuchen der Elektrolyse wässriger Aluminiumsalzlösungen seine Aufmerksamkeit der Verarbeitung wasserfreier Aluminiumverbindungen im Schmelzflusse zu. Bei einem der Versuche, bei welchem Kryolith als Elektrolyt diente, beobachtete er, dass trotz der niedrig gehaltenen Temperatur die eiserne Kathode schmolz. Das geschmolzene Metall erwies sich als Legirung von Aluminium und Eisen. Bei weiteren Versuchen, den Schmelzpunkt des Kryoliths durch Beimischung von Aluminium-Natriumchlorid zu erniedrigen, wurde die

Anode so stark angegriffen, dass zur Ermittelung der Ursache dieser Erscheinung die angewandten Salze und die Schmelze einer genauen Untersuchung unterzogen wurden. Hierbei stellte sich nun heraus, dass das vermeintliche Doppelchlorid das Aluminium fast vollständig als Aluminiumoxyd enthalten hatte, was ja leicht erklärlich ist, da der Fabrikant das Produkt durch Eindampfen der wässrigen Lösung von Aluminium-Natriumchlorid erhalten zu können geglaubt hatte. Dies Ergebniss veranlasste Héroult dann zur Verwendung von Aluminiumoxyd mit Kryolith als Flussmittel. Auch den Gegenbeweis gegen die Behauptung anderer Elektrochemiker, Aluminiumoxyd sei nicht elektrolysirbar, hat er dadurch erbracht, dass er reines, elektrisch geschmolzenes Aluminiumoxyd ohne jedweden andren Zusatz unter Metallabscheidung elektrolysirte. Andererseits stellte er fest, dass bei der Elektrolyse von reinem Kryolith wenig oder gar kein Fluor an der Anode frei würde. Die von dem ausgeschiedenen Aluminium befreite Schmelze ergab bei der Auslaugung einen unlöslichen Theil, Kryolith, und einen löslichen Theil, saures Natriumfluorid. Wird die Elektrolyse bei sehr hoher Temperatur ausgeführt, so wird kein Aluminium ausgeschieden; dagegen lässt sich das Entweichen von Natriumdämpfen feststellen. Die aus dieser Beobachtung zu ziehenden Schlüsse sind nahe liegend genug, um uns einer näheren Ausführung derselben hier zu überheben.

Auch die älteste der existirenden Aluminiumfabriken, die Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue, welche bereits im Jahre 1859 die Herstellung dieses Metalles auf Grund des Verfahrens von Henry St. Clair Deville zu Salindres (Gard, Frankreich) einführte und bis zum Jahre 1889 nach demselben Verfahren fortsetzte, ist, nachdem sie von 1889 bis 1897 ihren Betrieb wegen der wirksamen Konkurrenz der elektrochemischen Werke eingestellt hatte, jetzt nach Erwerbung einer grossen Wasserkraft zu Saint-Michel (Savoien, Frankreich) ebenfalls zu dem elektrochemischen Betriebe übergegangen, und zwar wie erwähnt, nach dem Verfahren von Hall. Die alte Fabrik zu Salindres stellt heute noch die für den Betrieb der neuen Fabrik zu Saint-Michel erforderlichen Rohstoffe, Thonerde und Fluoride, her. Die Kohlenanoden werden in Saint-Michel selbst hergestellt. Es steht hier bei einem Gefälle von vorläufig 134 m eine Wasserkraft von 3500 P.S. zur Verfügung. Augenblicklich wird jedoch ein Projekt ausgearbeitet, um das nutzbare Gefälle auf 600 m zu erhöhen. Wie viel von dieser Kraft zur Herstellung des Aluminiums und wie viel zum Betriebe der maschinellen Anlagen zur Beleuchtung, Kraftübertragung, besonders auch

zum Verarbeiten des fertigen Metalles auf Blech und Draht Verwendung findet, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Die Société Electro-Métallurgique Française, welche nach dem Héroult-Verfahren in Frankreich arbeitet, besitzt vier bedeutende Wasserkräfte bei Froges und bei Champ in der Isère, bei Gardanne an der Rhonemündung und bei La Praz in Savoien. Nach vollständigem Ausbau der Wasserkräfte würden der Gesellschaft etwa 28000 P.S. zur Verfügung stehen. Die in wasserbautechnischer Beziehung interessanteste Anlage zu La Praz, welche von Héroult selbst entworfen worden ist, findet sich mit Abbildungen in Borchers' Bericht über die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900 auf S. 37—40 eingehend beschrieben. Da die Gesellschaft ausser Aluminium und Aluminiumlegirungen auch Carbide, Silicide u. dgl. fabrizirt, so ist kaum genau festzustellen, wie viele der vorläufig ausgebauten 7500 P.S. für Aluminium in Benutzung sind.

Eins der ältesten Héroult-Werke ist bekanntlich die bei Neuhausen in der Schweiz von der Aluminiumindustrie-A.-G. mit 4500 P.S. betriebene Fabrik.

Das der Begründungszeit nach zunächst folgende Héroult-Werk liegt bekanntlich zu Foyers in Schottland und gehört der British Aluminium Co. zu London. Die Foyers-Fälle sollen bekanntlich auf 5000 P.S. ausgebaut werden, wenn auch vorläufig für Aluminium nur 2000 P.S. in Betrieb genommen sind. Wie die meisten Aluminiumwerke, so hat sich auch dieses zwecks vollständiger Ausnutzung seiner Wasserkräfte noch auf die Fabrikation von Calciumcarbid geworfen.

Nun folgen, um zunächst bei den Héroult-Werken zu bleiben, die neuen Fabriken der Aluminiumindustrie-A.-G. zu Rheinfelden in Baden und zu Lend bei Gastein. An beiden Plätzen hat sich genannte Gesellschaft sowohl für Aluminium-, wie für die Carbidfabrikation eingerichtet, für erstere natürlich mit Gleichstrom, für letztere mit Wechselstrom. In Rheinfelden steht eine Wasserkraft von 5040 P.S., in Lend bei Gastein eine Wasserkraft von 7500 P.S. Nutzleistung zur Verfügung. Ausführliche Beschreibungen und Skizzen der Kraftanlagen finden sich in Borchers' schon mehrfach erwähntem Ausstellungsberichte.

In den Vereinigten Staaten scheint ausser der Pittsburgh Reduction Co., welche mit 6900 P.S. arbeitet, auch die Cowles Electric Smelting & Aluminium Co. zu Lockport nach erfolgreicher Durchführung ihrer Prozesse auf Grund der Bradley-Patente die Aluminiumfabrikation wieder aufgenommen zu haben. Die letzt-

genannte Gesellschaft hat zu Lockport eine Wasserkraft von 2000 P.S. zur Verfügung.

Die Gesammt-Aluminiumproduktion im Jahre 1900 wird auf 6000 Tonnen geschätzt.

Wie schon vor mehreren Jahren der verstorbene Direktor der Pittsburgh Reduction Co., Herr Hunt, in einem Vortrage vor dem Franklin-Institute sehr richtig bemerkte, steht die Frage der Vergrösserung des Absatzgebietes für das Aluminium weit mehr im Vordergrunde als die bei der Einfachheit des Betriebes thatsächlich wenig aussichtsvollen Versuche zur Verbesserung der Arbeitsmethoden; doch ist nicht zu verkennen, dass in dieser Richtung in neuerer Zeit sehr wichtige Entdeckungen gemacht worden sind. In erster Linie sei hier das Verfahren von Goldschmidt erwähnt, welches die hohe Bildungswärme des Aluminiumoxydes für die Herstellung schwer schmelzbarer Metalle, neuerdings auch zum Verschmelzen und Verschweissen von Metallen nutzbar gemacht hat und über welches wir nach Goldschmidt's Vorträgen vor der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft und anderen Fachvereinen schon in früheren Bänden dieses Jahrbuches berichtet haben. Für die allgemeinere Einführung des Aluminiums als Material zu Geräthen und Apparaten, besonders für chemische Zwecke, verspricht die Entdeckung von W. C. Heräus, Hanau, dass sich Aluminium bei vorsichtigem Erhitzen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verschweissen lässt, ohne Zweifel von sehr grosser Bedeutung zu werden. Die in Paris ausgestellten, durch Verschweissen von Aluminiumblechen und Aluminiumdraht hergestellten Gefässe, Röhren und elektrischen Leitungen liessen die Schweissstellen kaum mehr erkennen und liessen auch in Bezug auf Druck- und Zugfestigkeit gegenüber nahtlos gezogenen Massiv- oder Hohlkörpern nichts zu wünschen übrig. Auch die Technik der Aluminiumgiesserei hat nach in Paris ausgestellten vorzüglichen Gussstücken der Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue, sowie der Aluminiumgiesserei von Corbin beachtenswerthe Fortschritte gemacht.

Kupfer.

Auf dem Gebiete der elektrochemischen Kupfergewinnung sind Neuerungen gar nicht zu verzeichnen. Elektrolytkupfer wird nach wie vor nur durch Raffination edelmetallhaltigen Kupfers hergestellt. Anlagen zur direkten Verarbeitung von Erzen durch Elektrolyse sind noch immer nicht zu einem regelrechten Betriebe gekommen. Speziell die zur Ausführung des Siemens-Verfahrens projektirten Anlagen, über welche wir in früheren Bänden dieses Jahrbuches berichteten,

sind nicht in Betrieb gekommen. Auch diejenigen Werke, welche sich mit der Verarbeitung kupferhaltiger Nickelerze · beschäftigen, haben noch nicht alle Schwierigkeiten, welche sich den Laugereiprozessen entgegenstellen, überwunden. Wir kommen bei der Besprechung des Nickels noch darauf zurück.

In Deutschland zeigt die Kupferproduktion und damit natürlich auch diejenige an Elektrolytkupfer einen erfreulichen Aufschwung. In den letzten 10 Jahren ist die deutsche Kupferproduktion von 24688 Tonnen auf etwa 32000 Tonnen gestiegen. Es ist dies ja allerdings nur ein sehr kleiner Theil der Gesammtproduktion aller Industrieländer, welche sich im Jahre 1900 auf 479062 Tonnen belief, doch fällt diese Produktionsziffer mehr ins Gewicht, wenn wir berücksichtigen, dass Deutschlands Kupferverbrauch sich im Jahre 1900 auf 118452 Tonnen stellte.

Die deutschen Fabrikanten von Elektrolytkupfer sind im Wesentlichen dieselben geblieben wie im Jahre 1899. Die Liste derselben findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie 1899. 6. S. 64/65.

Ueber die französische Kupferindustrie, besonders deren elektrolytische Werke, hat die Pariser Weltausstellung uns einige interessante Aufschlüsse gebracht. Es waren hier die Compagnie Française des Métaux, die Société Française d'Électro-Metallurgie und die Société des Cuivres de France vertreten. Die erstgenannte Gesellschaft besitzt im Ganzen fünf Werke, von denen ausser einer Versuchsanlage zwei auf Elektrolytkupfer arbeiten und hierin eine Jahresproduktion von etwa 2500 Tonnen aufzuweisen haben. Die an zweiter Stelle oben genannte Gesellschaft arbeitet nach dem Verfahren von Elmore und Sécrétan; sie beschäftigt sich hauptsächlich mit der Herstellung von Kupfer-Hohlkörpern. Die dritte Gesellschaft hat das David-Converter-Verfahren eingeführt und betreibt im Anschluss daran eine elektrolytische Raffination, sowie eine elektrolytische Edelmetall-Scheideanstalt.

Die von Thofehrn vor 10 Jahren eingerichteten Werke von Richard, Radisson & Co., sowie von J. Roux, Marseille waren auf der Ausstellung nicht vertreten. Die französische Statistik arbeitet ziemlich langsam, so dass man über die Produktion Frankreichs an Kupfer während der letzten Jahre nichts Sicheres erfahren kann.

Auch die englische Kupferproduktion, besonders diejenige an Elektrolytkupfer, lässt sich sehr schwer feststellen, da grosse Mengen von Erzen und Halbfabrikaten importirt und exportirt werden und der einheimische Erzbergbau ziemlich erschöpft ist.

Oesterreich Ungarn produzirt jährlich etwa 1100 Tonnen Rohkupfer, während sich der Gesammtverbrauch beider Länder auf über 22000 Tonnen gestellt hat. Elektrolytische Betriebe existiren nur wenige; es arbeiten von den in Borchers' Bericht über den Stand der elektrochemischen Technik 1899 aufgeführten Werken nur drei, nämlich diejenigen der K. K. Hüttenverwaltung zu Brixlegg, der Witkowitzer Eisen-Hütten-Gesellschaft und der Stefanshütte bei Iglo in Ungarn.

Ein verhältnissmässig langsames Wachsthum der Kupferproduktion hat Russland aufzuweisen, welches seit etwa 10 Jahren von 5000 Tonnen nur auf etwa 6000 Tonnen jährlich gekommen ist. Wie viel von diesem Rohkupfer elektrochemisch raffinirt wird, lässt sich schwer sagen, da bestimmte Nachrichten nur über die Siemensschen Berg- und Hüttenwerke zu Kedabeg bei Kalakent im Kaukasus vorliegen. Es stehen hier 75 PS. an Wasserkraft zur Verfügung, wovon jedoch nur 65 PS. im Betriebe ausgenutzt werden.

Die Produktion der Vereinigten Staaten Nordamerikas beläuft sich jetzt etwa auf 270000 Tonnen jährlich, wovon etwa der dritte Theil als Elektrolytkupfer in den Handel kommt. Eine Liste der amerikanischen Raffinerien war in der Zeitschrift für Elektrochemie 1900 6. 63 angegeben. Auf der Pariser Weltausstellung war nur die Copper Queen Consolidated Mining Co. Bisbee, Arizona vertreten.

Silber und Gold.

Noch immer erscheinen neue Patente von Erfindungen, welche die Verbesserung der Amalgamation durch Elektrolyse anstreben; praktische Erfolge scheinen aber nur in einem Falle erzielt worden zu sein.

Eine etwas zweifelhafte Methode, die Wirksamkeit des Quecksilbers während der Amalgamation von edelmetallführenden Erzen zu erhöhen, ist von Barricks (U. S. A. P. Nr. 641360 vom 16. Januar 1900) vorgeschlagen worden. Während der Erzschlamm durch ein Gerinne geführt wird, auf dessen Boden Quecksilber gehalten wird, will er dem letzteren auf elektrolytischem Wege Natrium zuführen. Zu diesem Zwecke ist das Gerinne mit einem porösen Boden versehen und in einen mit Kochsalzlösung gefüllten Trog eingehängt, auf dessen Boden eine als Anode dienende Platte liegt, während das Quecksilber selbst als Kathode in einen geeigneten Stromkreis eingeschaltet ist.

In einem Verfahren von Tatro und Delius (U. S. A. P. Nr. 640718 vom 2. Januar 1900) wird das Erz auf einen Feinheitsgrad gebracht,

welcher dem durch ein Sieb von 32 Maschen auf den laufenden Centimeter durchgegangenen Pulver entspricht. Diejenigen in dem Erz enthaltenen Metalle, deren Gewinnung nicht lohnt, sollen durch eine geeignete Säure gelöst und dann durch Alkali gefällt werden. Nun endlich folgt die elektrolytische Verarbeitung des Schlammes. Letzterer wird in ein Gefäss *1* gebracht, in welchem er durch ein Flügelrad *8* in Bewegung gehalten wird. Oberhalb des Flügelrades ist eine Reihe von Kohlestäben *3* als Anoden angebracht. Als Kathoden sind einerseits eine Metalltrommel *4*, andererseits eine mit Natriumamalgam gefüllte Schale *11*, letztere unterhalb des Flügelrades, vorgesehen. Von der Trommel *4* wird etwa niedergeschlagener Metallschlamm durch den Abstreicher *7* entfernt, während das sich bildende Amalgam durch das Rohr *12* abgelassen werden kann (Fig. 88).

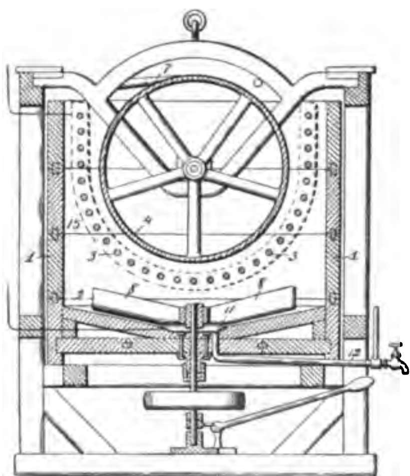


Fig. 88.

Ein zweites Patent Nr. 640717, ebenfalls vom 2. Januar 1900, betrifft den eben bereits kurz beschriebenen Apparat.

In Band 4 dieses Jahrbuches, Seite 281, berichteten wir über einen Amalgamator von Motz, bestehend in einem eigenartigen Schlammgerinne, durch dessen Einrichtung sowohl die schwereren Goldkörnchen wie die feinsten Goldtheilchen nutzbar gemacht werden konnten. Die Konstruktionen von Motz zeigen von allen mit Zuhülfenahme des elektrischen Stromes arbeitenden Amalgamatoren das grösste Verständniss für die bei dieser Arbeit auftretenden Schwierigkeiten. Es ist deswegen mit Freude zu begrüssen, dass der Erfinder Gelegenheit gefunden hat, seine Apparate in einer Versuchsanlage an verschiedenen Erzen zu erproben. Das Ergebniss der Versuche ist im Allgemeinen als ein sehr günstiges zu bezeichnen. In der Versuchsanlage hat man nun zwar mit einem Gerinne von nur etwa 6 m Länge gearbeitet und war daher gezwungen, die Schlämme wiederholt durch dasselbe hindurch zu schicken; doch ist es ja selbstverständlich, dass im Grossbetriebe der Schlamm nur ein einziges Mal durch ein Gerinne von entsprechender Grösse hindurch fliessen würde. Nach Berichten von Chatard & Witehead (Engineering and

Mining Journal 1900, **69**. 138) arbeitete man mit Stromdichten von 3 bis 6,5 Ampere per qm Kathodenfläche, bei einem Spannungsverbrauch von 2,8 bis 3,7 Volt, indem man Parallelversuche ohne Anwendung von Elektricität ausführte. Die günstige Wirkung der Elektrolyse unterliegt nach den mitgetheilten Versuchsergebnissen wohl kaum dem geringsten Zweifel; die Goldausbeute stieg bei Anwendung von Elektricität unter sonst gleichen Bedingungen von 65 bis auf fast 90%. Den Mittheilungen von Chatard und Whitehead sind eingehende Beschreibungen der ausgeführten Versuche, sowie Tabellen über deren Ergebnisse beigegeben. Es scheint also, dass nach vielen vergeblichen Anstrengungen endlich ein elektrochemischer Amalgamator von praktischer Verwendbarkeit gefunden worden ist.

Ein ganz besonders lehrreiches Bild des gegenwärtigen Standes der Goldgewinnung direkt aus Erzen durch Vereinigung der Aufbereitung, Amalgamation, Cyanidlaugerei und elektrolytischen Fällung bot die von den Firmen Siemens & Halske, Siemens Electrolysis und der Rand Central Reduction Company in Paris ausgestellte und in Betrieb vorgeführte Anlage zur Verarbeitung Transvaaler Erze. Da in Borchers' Ausstellungsberichte nur der elektrochemische Theil Berücksichtigung gefunden hatte, so sei hier kurz ein Gesammtüberblick über die Anlage gegeben, der sich auf die uns von dem Leiter der Ausstellungsanlage, Herrn Oberingenieur Ruoff, und von der Lieferantin der Aufbereitungs- und Amalgamationsanlage, der Firma Frazer & Chalmers, in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellten Unterlagen stützt.

Zur Vorführung der Transvaaler Arbeitsweise waren 800 Tonnen der dort vorkommenden charakteristischen Golderze nach dem Ausstellungsplatze geschafft, um hier von dem mit grossen Kosten unterirdisch eingerichteten Bergwerke zur weiteren Verarbeitung gefördert zu werden.

Das Aufbrechen geschah durch einen Blacke'schen Steinbrecher von Frazer & Chalmers. Das Konstruktionsprinzip dieser Maschinen ist ja so allgemein bekannt, dass ein näheres Eingehen darauf nicht nöthig ist; wir geben hier nur die Ausführungsform wieder, in welcher Frazer & Chalmers die Maschinen liefern.

Es bezeichnen in den Fig. 89 und 90: *A* Widerlager für die Kniehebelplatten *G*, welch letztere sich in der Mitte gegen die oben in einer Excenterwelle hängende massive Lenkplatte *E*, auf der einen Seite gegen den durch Stellschrauben *L* und Keilbolzen *WN* in dem Rahmen *F* befestigten Block *O*, auf der andern Seite gegen

den beweglichen Brechbacken *J* stützen. Sowohl der festliegende Brechbacken *H*, wie der schwingende *J* ist mit auswechselbaren Platten *P* versehen. Das Zurückziehen des Backen *J* besorgt ein

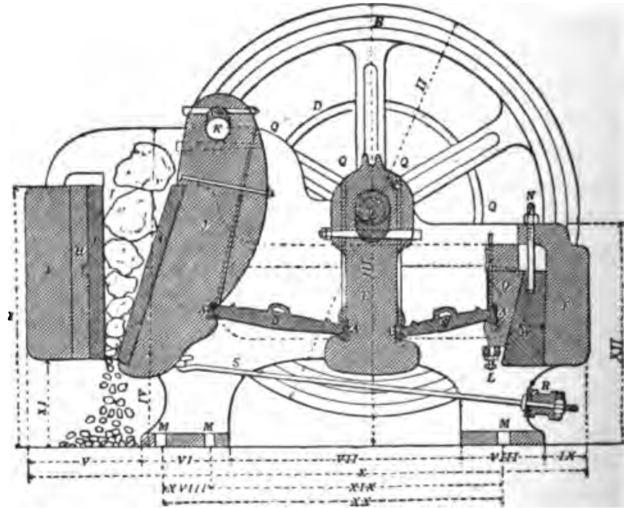


Fig. 89.

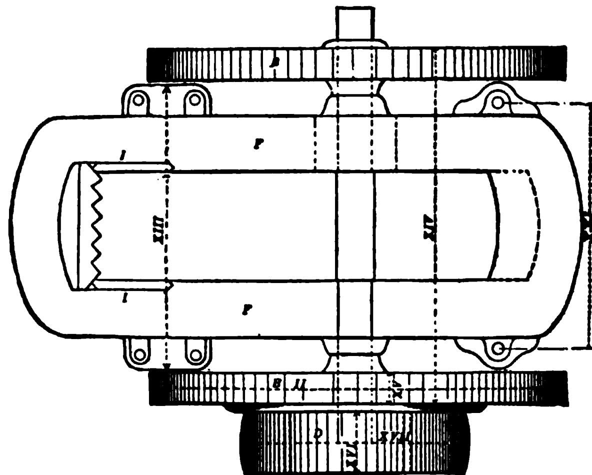


Fig. 90.

Gummibuffer *R* unter Vermittlung des Bolzen *S*. Die Brecher werden in vier Grössen hergestellt und sind die Dimensionen der wichtigsten Theile dann folgende (die römischen Zahlen beziehen sich auf die in den Figuren mit den gleichen Zahlen bezeichneten Theile):

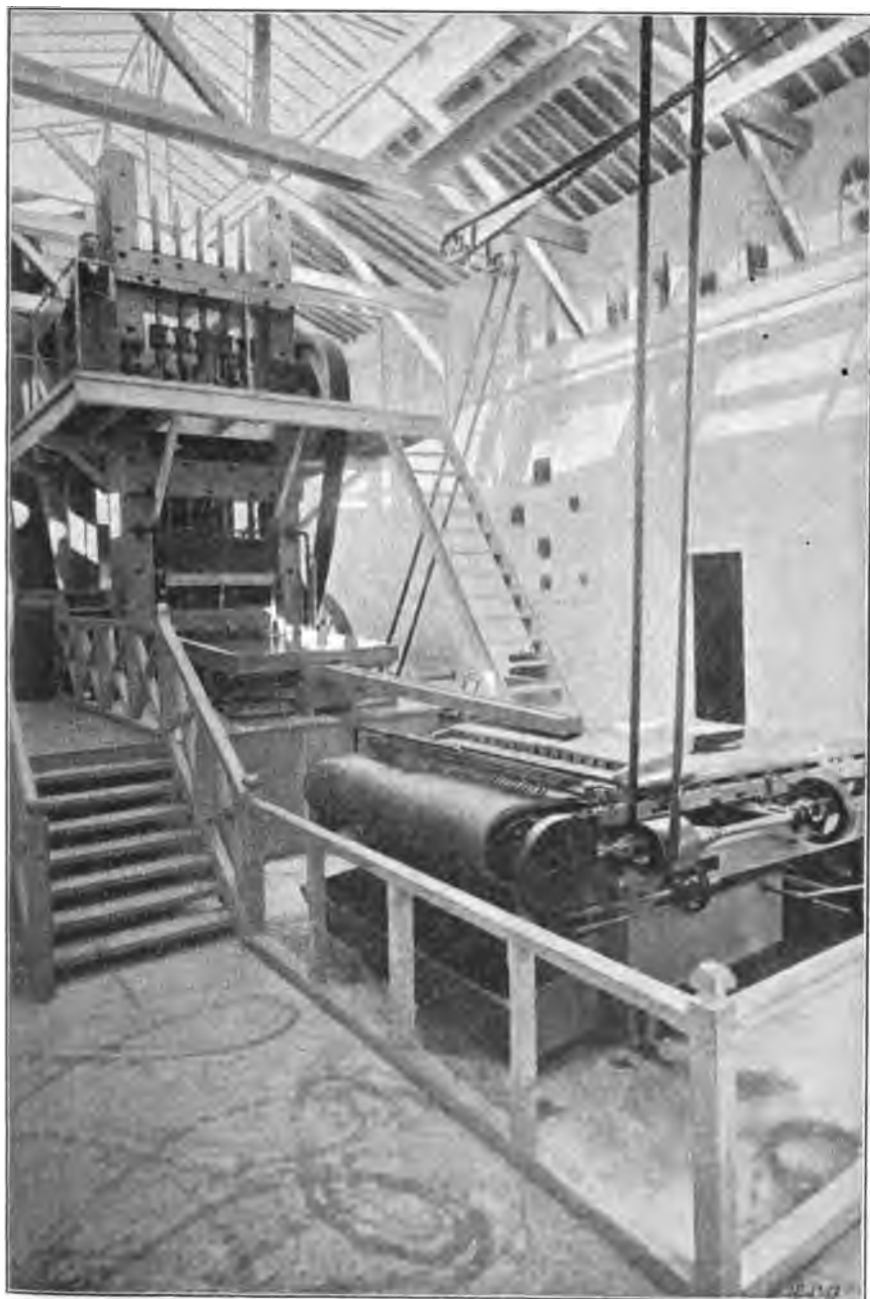


Fig. 91.

Nr.	10:4 engl. '	10:7 engl. '	15:9 engl. '	20:10 engl. '
I.	$22^1/_4$	33	$37^1/_4$	$36^1/_4$
II.	$42^1/_2$	44	58	$57^1/_4$
III.	$46^1/_4$	$52^7/_8$	63	61
IV.	$27^1/_4$	41	$44^3/_4$	$44^1/_2$
V.	13	14	20	$20^1/_8$
VI.	5	8	10	11
VII.	$21^1/_4$	$27^1/_2$	34	37
VIII.	5	8	10	11
IX.	6	$5^3/_4$	6	$8^1/_2$
X.	$50^3/_8$	$63^1/_4$	80	$75^5/_8$
XI.	$11^3/_4$	15	13	$12^1/_4$
XII.	$24^1/_2$	$30^3/_4$	$31^1/_2$	$31^1/_4$
XIII.	$25^1/_4$	$28^5/_8$	36	$42^5/_8$
XIV.	$34^1/_4$	$37^3/_4$	$50^1/_2$	$55^7/_8$
XV.	$3^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	$4^3/_8$
XVI.	$6^3/_4$	$8^1/_2$	11	12
XVII.	20	24	24	30
XVIII.	—	$4^1/_4$	$5^1/_2$	—
XIX.	—	$33^3/_8$	$41^1/_4$	48
XX.	$26^1/_4$	$37^7/_8$	$46^3/_4$	—
XXI.	$22^3/_4$	$25^3/_8$	32	38

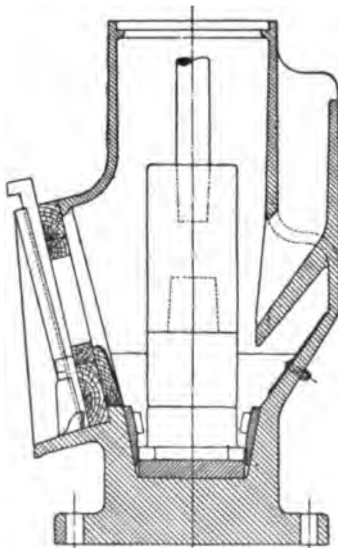


Fig. 92.

Das Pochwerk, die Amalgamirplatte und der Frue-Heerd, welche ebenfalls aus der Fabrik von Frazer & Chalmers stammen, sind in der photographischen Aufnahme (Fig. 91) zu sehen.

Die neuen Pochwerke von Frazer & Chalmers weisen mancherlei Verbesserungen und Vereinfachungen auf, welche aus Fig. 92 sofort ersichtlich sind: falscher Boden unter dem Amboss und Befestigungsart beider durch Gussstahl-Keilplatten, welche gleichzeitig als Panzer für die Wände dienen, sowie die Anordnung der amalgamirten Kupferplatten hinten und vorn.

Der Frue-Heerd ist zwar schon eine alte Aufbereitungsmaschine; er entstand als das Ergebniss einer langen Reihe von Versuchen, welche während der Jahre 1872—1874

von W. B. Frue mit der Aufbereitung minderwerthiger Silbererze des Silver-Islet-Bergwerkes am Oberen See ausgeführt wurden; aber dass sie seither so weitgehende Anwendung gefunden, spricht ja deutlich genug für den Werth derselben, welcher durch einige während der letzten Jahre durch Frazer & Chalmers an ihr vollzogene Verbesserungen noch erhöht worden ist.

Ueber zwei Hauptwalzen AA, welche aus Eisenblech leicht, aber dauerhaft hergestellt und auf einem Schüttelrahmen F in

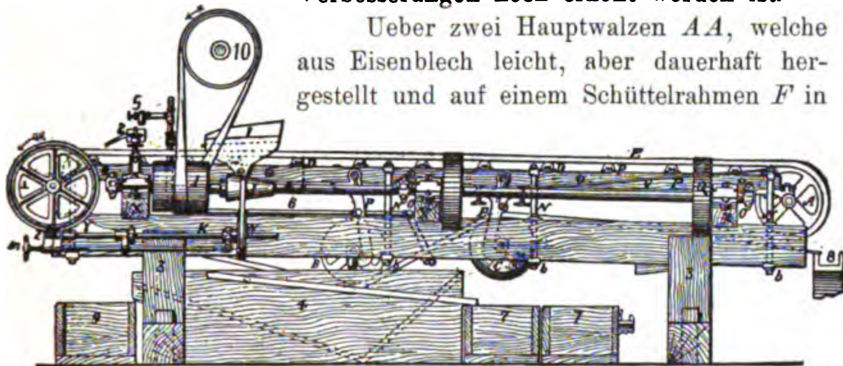


Fig. 93.

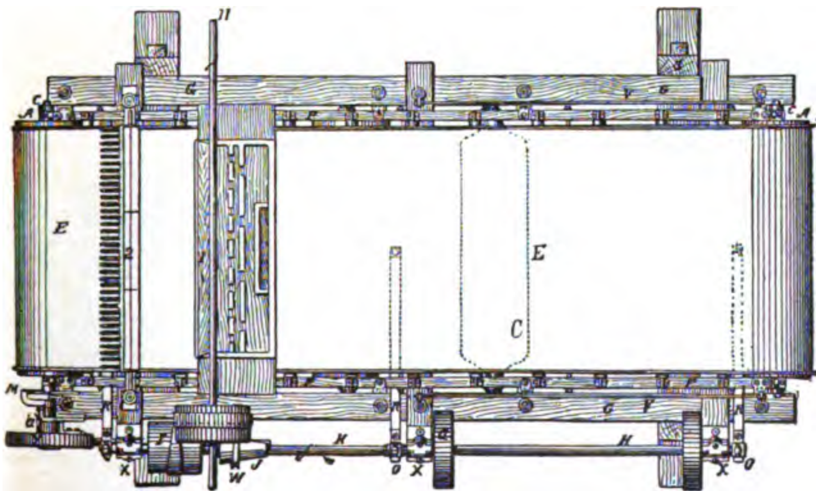


Fig. 94.

verstellbaren Lagern gelagert sind, läuft ein breites endloses, mit seitlichen Flanschen versehenes Gummiband E. Walzen B und C führen das Band unterhalb des Rahmens durch einen Wasserbehälter *4*. Auch diese Walzen sind durch Hängelager an dem Schüttelrahmen F befestigt. Kleine Walzen D halten die Bandfläche gerade. Das ganze Band ist 1200 mm breit und 8400 mm lang. Ein festliegender, durch die Streben *3* getragener Rahmen G trägt alle der Maschine

angehörigen Theile. Die für das Gummiband erforderliche Neigung wird durch Keile unter *G* hergestellt. Acht Flacheisenträger *N* stützen den Schüttelrahmen *F*, indem sie sich unten auf Gusseisenplatten *b* stellen, welche durch Bolzen an den Rahmen *G* gezogen sind, oben unter Gusseisenplatten fassen, welche mit Bolzen auf den Rahmen *F* geschraubt sind. Die vier Platten an den Ecken des Rahmens *F* haben zwei Bolzenlöcher für je einen zweiten Bolzen, welcher eins der Lager der Walzen *A* an den Rahmen ziehen soll. Diese Walzenlager müssen, wie schon erwähnt, zwecks Regulirung des Bandes verschiebbar sein, und es

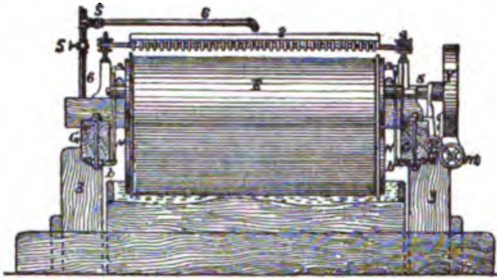


Fig 95.

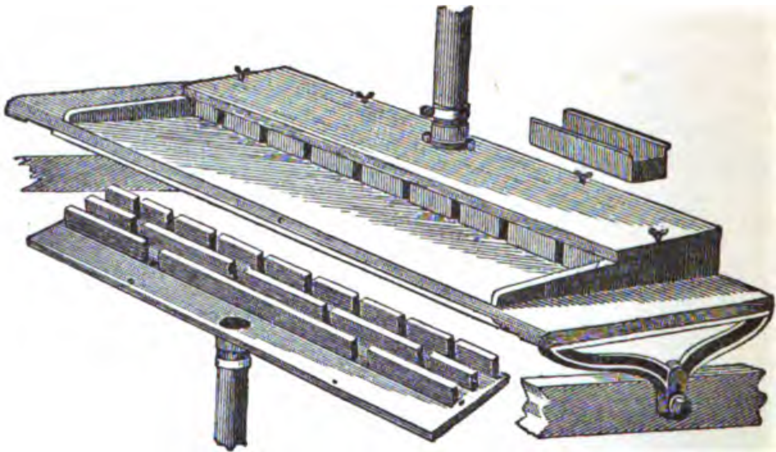


Fig. 96.

fassen die letzterwähnten Bolzen in entsprechende Schlitze der Lager. Die Platten *b*, auf welche sich die Stützen *N* stellen, können durch Hammerschläge leicht ein wenig aus ihrer Lage verschoben werden, wodurch die Stützen *N* in eine mehr oder weniger aus der Vertikalen abweichende Stellung kommen, was erwünscht ist, um auf dem Heerdbande sogenannte Sandecken zu beseitigen. Abgesehen von der Neigung des Heerdbandes ist auch die höher liegende der Walzen *A* auf der Ebene des Rahmens *F* etwas höher gelagert als die tiefer liegende Walze *A*. Auch die der oberen Walze *A* zunächst liegende

Stützwalze *D* muss in Folge dessen etwas höher gelegt werden, wie die übrigen Stützwalzen *D*.

Auf Vorsprüngen *XXX* der den Rahmen *G* versteifenden Querstreben ruht die Antriebswelle *H* der Maschine. Der Antrieb erfolgt an der Riemenscheibe *I*. Von der Kegelscheibe *J* neben *I* wird dann die geflanschte Riemenscheibe *W* auf der Welle *K* in Bewegung versetzt. Dadurch, dass *W* auf *K* unter Vermittlung eines kleinen Handrades *m* verschoben werden kann, lässt sich die Geschwindigkeit des Heerdbandes in mässigen Grenzen verändern. Die Lager von *K* sind an dem gusseisernen Schutzmantel *Y* des Schneckengetriebes *ZL* befestigt. *Y*, welches drehbar auf einem an die Aussenseite des Rahmens *G* geschraubten Lager angeordnet ist, wird somit zum beweglichen Stützpunkte für *W* und *K*, deren Gewicht nun den Riemen zwischen *J* und *W* gespannt hält. Mit Hülfe einer kleinen Schraube *a* kann man diesen Mechanismus feststellen, um unerwünschtes Aufwärtsgleiten des Riemens auf *J* zu verhindern. Die kurze Welle des Zahnrades *L* endigt in einen Kurbelarm *S*, welcher seinerseits auf eine flache, mit der Welle von *A* verbundene Feder aus Stahl einwirkt. — Drei flache Stahlfedern, mit je einem Ende mitten unter die Querstreben des Rahmens *F* geschraubt, ertheilen dem Heerde von Excenterwülsten auf der Welle *H*, mit welcher die Federn durch Lagerbüchsen *O* verbunden sind, schnelle seitlich schüttelnde Bewegung von etwa 200 Stössen in der Minute. Um den Rahmen *F* daran zu verhindern, nach oben oder unten zu gleiten, ist das untere Ende desselben durch zwei an den Längsseiten nach dem mittleren Querbalken des Rahmens *G* gelegte Bolzen *V* mit letzterem verschraubt.

Nr. *1* ist der Vertheiler für die Pochtrübe, Nr. *2* für das Spülwasser. Beide lassen sich sowohl in Holz, wie in Eisen ausführen; ihre Einrichtung ist aus den beigegebenen Skizzen klar genug ersichtlich. In Nr. *1* lässt sich, um mitgeführtes Amalgam und Quecksilber aufzufangen, auch ein jederzeit leicht herauszunehmender Kupfertrog einsetzen. Während im Allgemeinen die Klötze in dem Trübevertheiler auf die Bodenplatte des letzteren aufgesetzt werden, kann es erwünscht sein, als Bodenplatte noch eine amalgamirte Kupferplatte anzuwenden. In diesem Falle werden die Vertheilungsklötze an einer Deckelplatte befestigt, durch welche sie auf den Boden gedrückt, aber bei Reinigungsarbeiten auch leicht ausgehoben werden können.

5, *5* sind Hähne zur Regulirung des Wasserzuflusses von den Röhren *6*, *6*. — *3*, *3* sind fest in den Bodenrahmen eingekeilte

Pfosten, auf denen der Rahmen *G* ruht. In dem Holzkasten sammeln sich die Concentrate (Pyrite), welche von hier aus nach *9* übergedrückt werden; während das Ueberlaufwasser in den Kästen *7* noch mitgeführte feine Pyrite absetzen soll. Nr. *8* führt die feineren Sande und Schlämme ab.

Durch Anwendung eines in eigenartiger Weise oberflächlich gerauhten Gummibandes ist es der Firma Frazer & Chalmers gelungen, die Leistungsfähigkeit der Frue-Heerde auf etwa das Doppelte zu erhöhen, da ein etwas steileres Ansteigen des Heerdbandes und die Verwendung grösserer Spülwassermengen ermöglicht wurde.

Während der Frue-Heerd an seinem oberen Ende bei der Verarbeitung der Transvaler Erze auf der Ausstellung die Pyrite und gröberen Sande, die sogenannten „Concentrate“ als fertiges Aufbereitungsprodukt ablieferte, musste die am unteren Ende abgehende Trübe noch einer weiteren Trennung mit Rücksicht auf die dann folgende Cyanidlaugerei unterworfen werden. Sie wurde zu diesem Zwecke durch ein Schöpfrad in einen hochstehenden Bottich geschöpft, in dessen Boden die feineren Sande liegen blieben und dadurch von den Schlämmen befreit wurden, dass man die die Schlämme noch suspendirt enthaltende Trübe stets über dem Niveau des unten sich ablagernden Sandes abfliessen liess, indem man durch Einsetzen von Brettern in die Nuten der in den Scheidungsbottich einspringenden Wände eines Ueberlaufes letzteren höher und höher baute.

Auf der Ausstellungsanlage liess man die Schlämme fortlaufen. Im regelmässigen Betriebe werden sie in mit Rührwerken versehenen Bottichen mit Cyankalium ausgelaugt. Aus dem hochstehenden flachen Scheidebottiche arbeitet man die darin abgesetzten feineren Sande durch Bodenklappen in einen darunter aufgestellten etwas tieferen mit Filterboden versehenen Bottich über. Die Anordnung der Bottiche mit dem Schöpfrad im Hintergrunde ist aus der photographischen Aufnahme (Fig. 97) mitten zwischen den beiden Gebäuden ersichtlich.

Es werden also, wie wir bisher festgestellt haben, drei Produkte aus den Aufbereitungsrückständen erhalten:

1. die „Concentrates“, bestehend aus Pyriten und gröberen Sanden;
2. die „Tailings“, bestehend aus feineren Sanden;
3. „Slimes“, bestehend aus Thonschlamm und feinerem Sande.

Es ist ja leicht verständlich, dass den verschiedenen mechanischen Eigenschaften auch die Behandlung der einzelnen Produkte entsprechen muss. Die beiden ersten laugt man in Filterbottichen

aus, während man aus den Slimes, nachdem sie mit den Lösungsmitteln verrührt sind, die Goldlösung von dem Schlamme durch Dekantiren trennt. — Zur Laugerei dienen Lösungen mit 0,01 bis 0,1 % Cyankalium. Die grobkörnigsten und pyritischen Concentrate brauchen bei Verwendung von 0,05 bis 0,1 prozentigen Cyankalium-

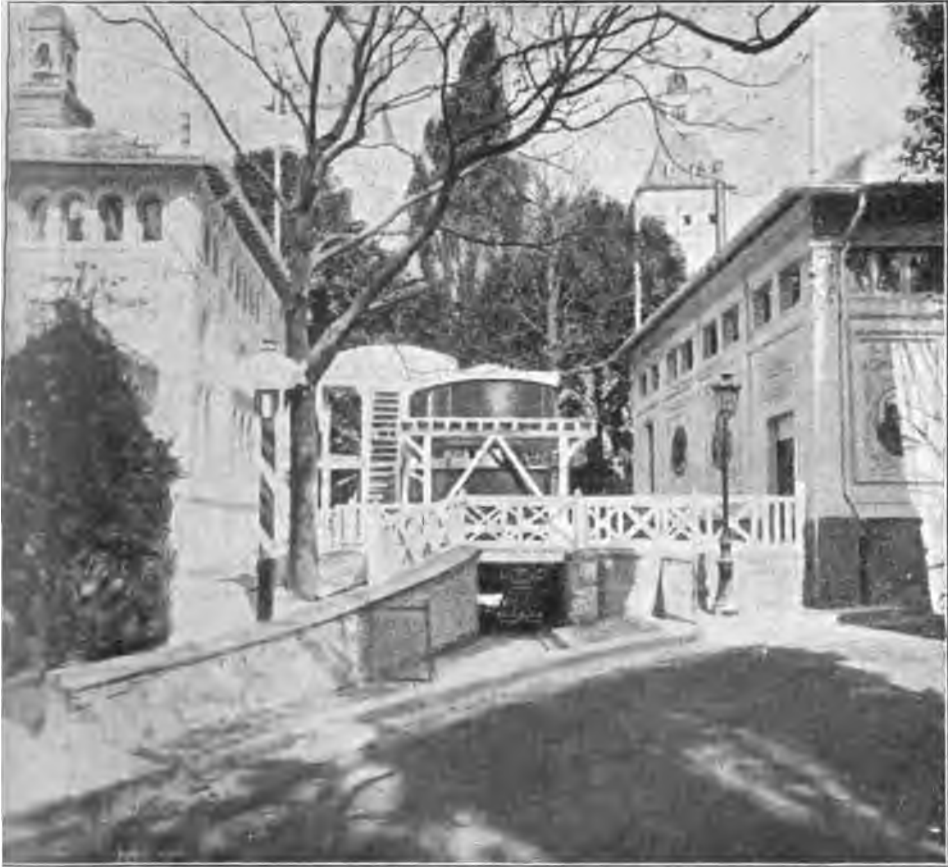


Fig. 97.

lösungen 2 bis 3 Wochen, die Tailings 5 bis 7 Tage, die Slimes dagegen mit einer nur 0,01 prozentigen Cyanidlauge nur 4 bis 5 Stunden bis zur Lösung des Goldes; auch erfordern das Absetzen des Schlammes und die Dekantation der Goldlösung im Mittel nur 8 bis 12 Stunden.

Während man anfangs nur Holz zum Bau der Bottiche benutzte, stellt man dieselben heute bei Neuanlagen und beim Ersatz alter Apparate nur aus Flusseisenblechen her. Die Grösse wählt man so, das einer derselben das Durchsetzquantum eines Tages fasst.

Für eine Tonne Tailings braucht man etwa 0,766 cbm; für eine Tagesleistung von 100 Tonnen sind daher Bottiche von mindestens

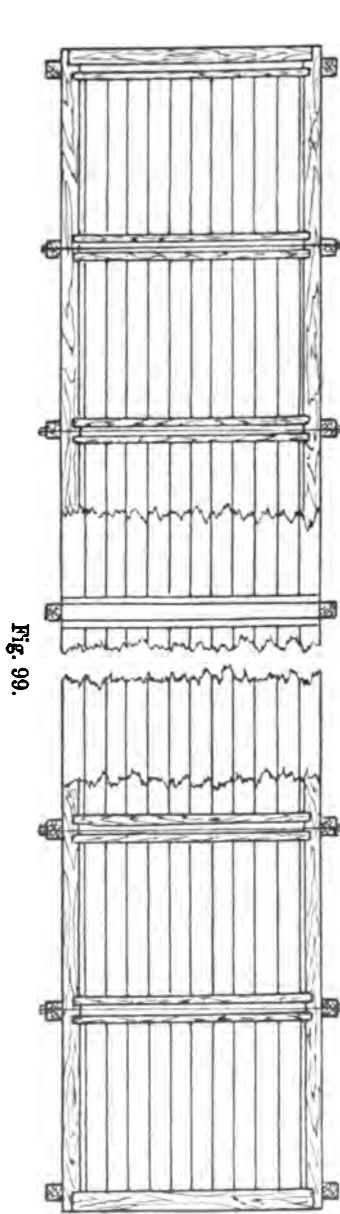


Fig. 99.

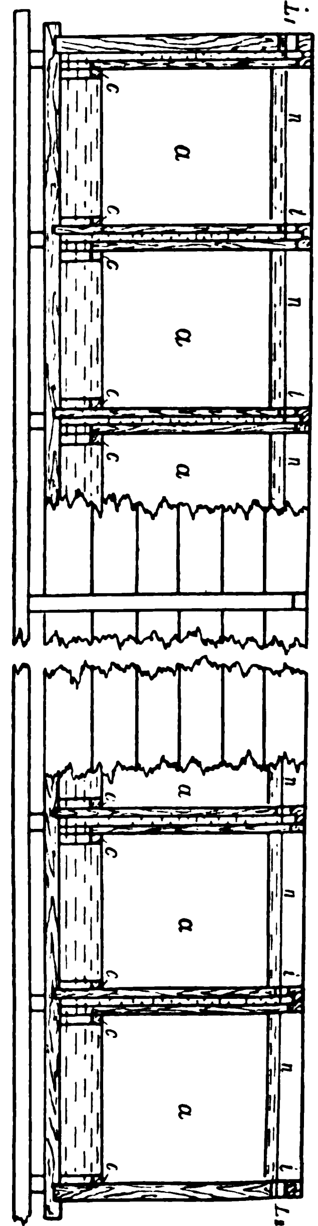


Fig. 98.

6 m Durchmesser und 3 m Höhe nöthig. Die grössten bis jetzt erbauten Bottiche fassten 800 cbm. Die Filterbottiche erhalten einen

auf den Boden gelegten Einsatz von Holzgitterwerk, welches mit Cocosmatten bedeckt wird. Für die aufzustellende Anzahl von Bottichen ist die Zeit der Laugerei maassgebend, indem man so viele Bottiche wählt, wie das durchzuarbeitende Tagesquantum Tage zur Auslaugung gebraucht. Die Füllung der Tailingsbottiche geschieht entweder und zwar meistens in der schon oben erwähnten Weise unter Vermittlung von Schöpfrädern oder Schlammpumpen, wobei man auf die an-

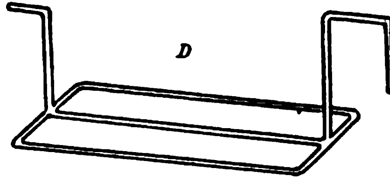


Fig. 100.

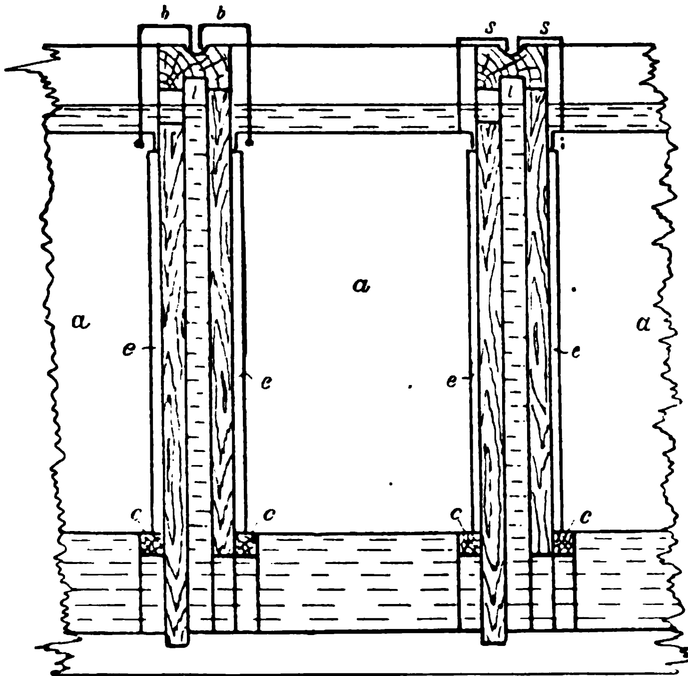


Fig. 101.

nähernd zehnfache Wassermenge zu rechnen hat, oder mittels Förderwagen. Die Entleerung der Bottiche sowohl von Lösung wie Rückständen erfolgt stets durch die Böden. Wenn auch im Prinzip die elektrolytische Fällung wie früher betrieben wird, so haben doch die Apparate, besonders in der Elektrodenanordnung, einige Aenderungen erfahren (vgl. Fig. 98 bis 101). Als Anoden dienen nach wie vor Eisenblechplatten *a*, als Kathoden Bleistreifen, welche in drei Reihen auf Halter *D* gehängt und lockenartig aufgerollt werden, um eine

möglichst grosse wirksame Fläche darzubieten. Die in Fig. 98 im Längsschnitt, in Fig. 99 in Ansicht von oben dargestellten Elektrisirbottiche sind in eine Anzahl Zellen eingetheilt, durch welche der bei *L 1* eintretende und bei *L 2* austretende Flüssigkeitsstrom unter Vermittlung der hohen Zwischenwand *i* von unten aufsteigend geführt wird. Die Elektroden hängen parallel zur Längsache des Bottichs, ganz unter das Flüssigkeitsniveau *n* eintauchend. Unten stützen sich die Anoden auf Leisten *c*, seitlich werden sie durch Leisten *e* geführt und in ihrer Stellung gehalten. Die Verbindung der in dem ganzen Bottich parallel geschalteten gleichartigen Elektroden erfolgt durch die aus Fig. 101 ersichtlichen Drähte *s* für die Anoden, Drähte *b* für die Kathoden und Quecksilberkontakte.

Man arbeitet mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. per qm Elektrodenfläche, und braucht dann eine Badspannung von 2 Volt. Für einen 7 m langen, 1,5 m breiten und 1 m hohen Bottich kann man auf rund 100 Amp. rechnen, unter welchen Verhältnissen täglich 50 cbm durch den Apparat hindurchfliessen und dabei entgoldet werden können. Die mit Gold sich bedeckenden Bleistreifen werden alle Monat aus den Fällgefässen entfernt, zu Barren verschmolzen, welche Goldgehalte von 1,5 bis 10% aufweisen, und dann abgetrieben; die hierbei erhaltene Glätte reduzirt man wieder zu Blei, welches, zu dünneren Blechstreifen ausgewalzt, wieder das Material zu neuen Kathoden liefert, während das auf einen Feinheitsgrad von 85 bis 90% gebrachte, Silber und etwas Blei (0,25 bis 0,5%) enthaltende Rohgold an Raffinerien abgegeben wird.

In Fig. 102 ist ein Uebersichtsplan über eine vollständige Anlage dargestellt. Es bezeichnen A^1 bis A^5 Laugenbottiche, B^1 und B^2 Sammelbottiche, C^1 bis C^4 Fällgefässe, *G* einen Dampfkessel, *H* Dampfmaschine, *J* Pumpe, *K* Dynamomaschine, F^1 F^2 und D^1 Laugensammelbehälter.

Nicht alle Erze eignen sich für die Cyanydlaugerei. Für die Wahl dieser Arbeitsweise ist es von entscheidendem Einflusse, dass das Erz in erster Linie keine Cyan verbrauchende oder zerstörende Substanzen enthalte; auch muss es frei von Stoffen sein, welche die lösende Wirkung des Cyans beeinträchtigen. Zu letzteren gehören besonders Kupfer und Zink, welche sich ja nicht selten in Golderzen finden. Auch organische Substanzen wirken reduzirend und dadurch der Lösung des Goldes entgegen. In solchen Fällen pflegt man oxydirend wirkende Zusätze, wie Ferricyankalium, Permanganat u. A. zu machen; es genügt auch wohl reichliche Zufuhr von Luftsauerstoff. Dass sich das Verfahren vorwiegend

für Erze oder Rückstände mit sehr fein vertheiltem Golde eignet, ist ja selbstverständlich und oben schon einmal angedeutet. Es wurde ebenfalls schon erwähnt, dass sich die Cyanidlaugerei ganz vorzüglich zur Ergänzung der Amalgamation eigne, da bei dieser Arbeit vorwiegend das grobkörnige Gold gewonnen wird, welches die Cyanidlaugerei zu sehr in die Länge ziehen würde. Die reineren, Gold führenden Pyrite sind leicht zu verarbeiten; **Arsen und Antimon haltige Pyrite und Telluride** geben aber erst nach vorgängiger **Röstung** befriedigende Resultate. **Lockere** und **saure Erze** müssen mit **Wasser**,

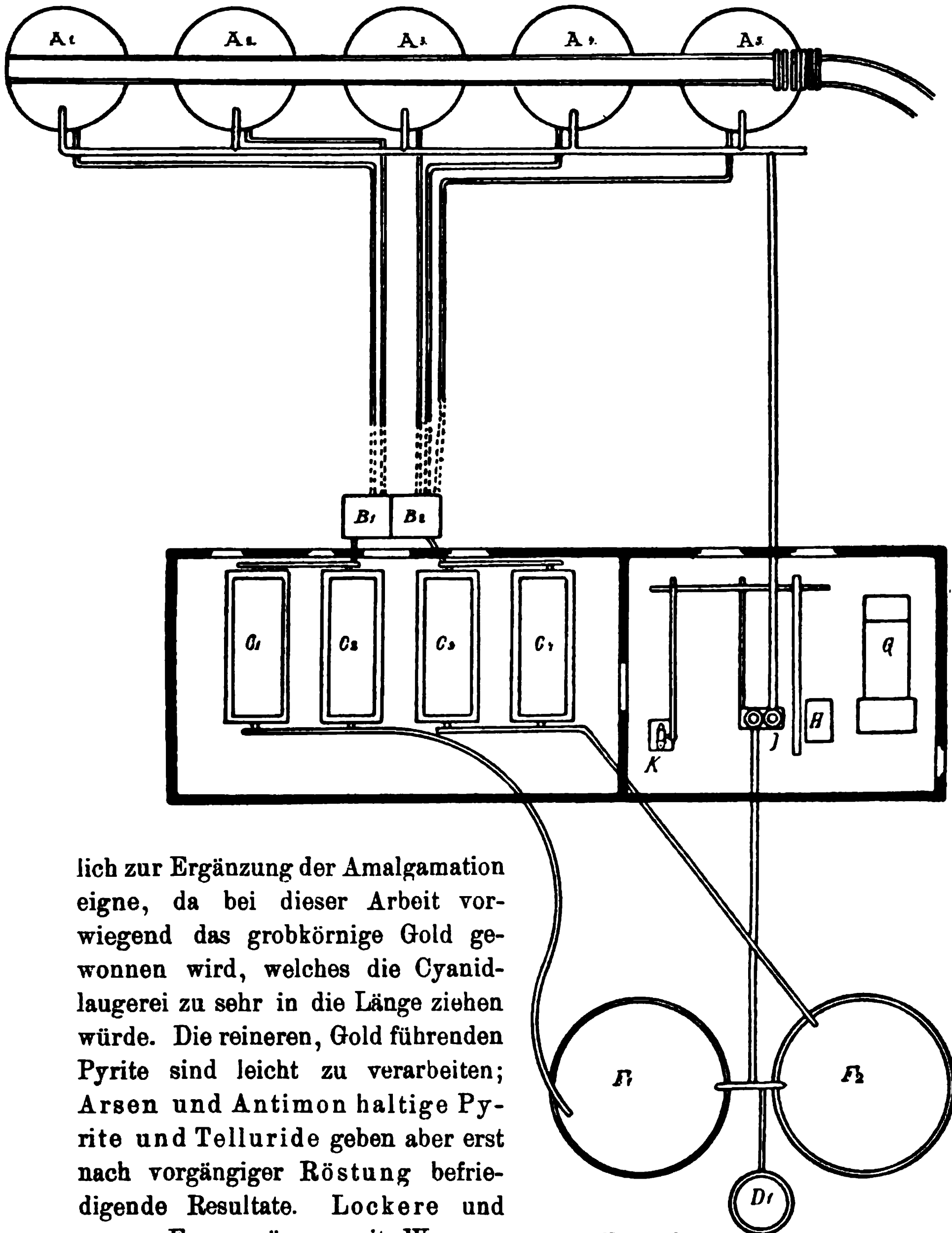


Fig. 102.

Tabelle der Golderz-Verarbeitung in Witwatersrand.

1 Tonne Erz
mit
18 g Au

Handscheidung

750 kg
Haltiges
17,046 g Au

250 kg
Taubes
0,936 g
Au → 0,936 g

Aufbereitung und Amalgamation

Au 55 %
9,385 g → 9,385 g

750 kg
Erzschlamm
+ 45 %
Wasser
7,679 g Au

Klassifikation

Konzentrate 25 kg 10 % 0,767 g Au	Tailings 487,5 kg 4,991 g Au	Schlamm 127,5 kg 1,919 g Au
Cyanidlaugerei	Cyanidlaugerei	Cyanidlaugerei
Extraktion 85 % 0,652 g — Verlust 15 % 0,115 g	Extraktion 80 % 3,992 g — Verlust 20 % 0,999 g	Extraktion 80 % 1,505 g — Verlust 20 % 0,385 g
% vom Goldgehalte 3,412	% vom Goldgehalte 20,794	% vom Goldgehalte 8,528

Extraktion: 0,652 g + 3,992 g + 1,505 g → 6,179 g

Verlust: 0,115 g + 0,999 g + 0,385 g → 1,499 g

15,564 g = 86,476 %
Gesammt-Goldausbeute

2,435 g = 13,530 %
Gesammt-Goldverlust

bezw. Kalkmilch vorgewaschen werden, ehe man Cyan verwendet.

Die Kosten des Verfahrens wechseln natürlich sehr mit den lokalen Verhältnissen; sie belaufen sich in Transvaal auf etwa ℳ 2,50 per Tonne Amalgamationsrückstand. Die Goldausbeute wurde bei sorgfältiger Arbeit auf 75 bis 80 % gebracht.

Es ist begreiflich, dass das Siemens'sche im Vergleich mit anderen Verfahren während der letzten Jahre einer eingehenden



Fig. 103.

Kritik unterzogen worden ist, deren Gesammtergebniss unter parteilosen Beurtheilern ein entschieden günstiges zu nennen ist.

Mc Arthur und Forrest, welche ja an der Entwicklung der Transvaaler Goldindustrie sehr lebhaften Antheil genommen haben, benutzten bekanntlich ebenfalls Cyankalium als Lösungsmittel, fällen das Gold dagegen mit Zink. Um jedoch die Zinkfällung wirksam durchführen zu können, ist eine wesentlich höhere Konzentration der Cyanidlösung, also ein weit grösserer Cyanverbrauch, erforderlich, wie bei der elektrolytischen Goldfällung.

Betty hat diesen Uebelstand dadurch beseitigt, dass er die zur Fällung bestimmten Zinkspäne durch Eintauchen in eine Blei-

lösung mit etwa 5 % Blei überzieht. Er schafft so für den Fällungsprozess durch die verbleiten Zinkspäne zahllose kleine galvanische Zinkbleielemente, in denen der Lösungspol, das Zink, nun so wirksam ist, dass die verdünnten Cyanidlösungen ebenfalls gut entgoldet werden. Ohne Zweifel ist hierdurch die Zinkfällung wesentlich verbessert worden, so dass ihre Anwendung für Versuchs- oder kleinere, mit häufigen Unterbrechungen arbeitende Betriebe zu empfehlen ist; in grösseren ununterbrochen beschäftigten Werken kann aber diese Methode mit dem Siemens-Verfahren nicht in Konkurrenz treten. Auch dieses Verfahren war in der Ausstellung vertreten.

Die nach photographischer Aufnahme hergestellte Fig. 103 zeigt links im Vordergrunde einen Zinkfällungskasten für Betty's Verfahren, rechts den elektrolytischen Fällungsbottich. Der Ofenblock im Hintergrunde enthält Tiegel- und Muffelöfen für die Erzproben und zum Zusammenschmelzen des ausgebrachten Rohgoldes, sowie einen Amalgamdestillirapparat.

In einer kurzen Denkschrift, welche in der belgischen metallurgischen Abtheilung ausgelegt war, hebt Petersson die Vorzüge seines Verfahrens zur Verarbeitung Arsen und Antimon führender Golderze, bezw. Edelmetall haltender Antimon- und Nickelerze hervor, ohne sich jedoch auf das Wesen des Verfahrens selbst einzulassen. Nach seiner engl. Patentschrift (Nr. 119466 von 1899) besteht die Hauptneuerung des Petersson'schen Verfahrens darin, dass er Arsen, Antimon und Tellur aus diesen Erzen durch verflüchtigendes Rösten in Retorten austreibt. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Erze mit kohlenstoffhaltigem Materiale, z. B. 10 % Sägemehl, gemischt in die betreffenden Retorten eingebracht und auf 900 bis 1000° erhitzt, wobei Arsen und alles Antimon als Sulfide ausgetrieben werden sollen. Nach dieser Behandlung soll sich das betreffende Erz für die Cyanidextraktion, wofür es vorher vollständig unbrauchbar war, eignen.

Der Stand der elektrochemischen Silber- und Goldscheidung ist im Wesentlichen derselbe geblieben, wie im Vorjahre. Die meisten grösseren Scheideanstalten arbeiten nach dem Möbius-Verfahren, ausgenommen die Norddeutsche Affinerie Hamburg, welche nach einem von Wohlwill ausgearbeiteten Verfahren mit einem von demselben Elektrochemiker konstruirten Apparate ihr güldisches Silber scheidet. Verfahren und Apparat Wohlwill's werden geheim gehalten. Auch die Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim arbeitet nach einem Verfahren von Dietzel, über welches Letzterer im Jahre 1899 der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft auf ihrer Göttinger Hauptversammlung einen eingehenden

Vortrag hielt (vergl. Zeitschr. f. Elektroch. 1900. **6**. 81). Man scheidet hier kupferreiches güldisches Silber. — Welche Erfahrungen man mit einem Apparate von Balbach (vergl. dieses Jahrbuch **4**. 282) auf den Werken der Balbach Smelting & Refining Company gemacht hat, ist nicht bekannt geworden.

Zink.

Wenn Stepanow in seiner engl. Patentschrift Nr. 22710 von 1899 der Ansicht Ausdruck giebt, dass die grösste Schwierigkeit in der elektrolytischen Zinkfällung in dem Auftreten freier Schwefelsäure zu suchen sei, und dass in Folge der schädlichen Wirkungen dieser Säure, sei es durch Theilnahme an der Stromleitung, sei es durch Wiederauflösung von Zink, die Ausbeute an Zink, welche er theoretisch auf 1,2 g per Amperestunde berechnet, deswegen auf 0,7 bis 0,8 g zurückgehe, so scheint seine Furcht vor der Schwefelsäure doch etwas zu gross gewesen zu sein. Schon durch die Arbeiten von Mylius und Fromm und von Förster, über welche wir in früheren Bänden dieses Jahrbuches berichtet haben, endlich auch durch eine unten noch zu erwähnende, besonders beachtenswerthe Arbeit von Rontschewsky ist doch wohl klar genug festgestellt, dass freie Schwefelsäure in gewissen Grenzen nicht nur nicht schädlich, sondern sogar erforderlich ist für die Herstellung eines dichten Zinkniederschlages. Trotz der von Stepanow vertretenen, nicht ganz zutreffenden Ansicht, enthält jedoch der Apparat, welchen er konstruirt hat, um die vermeindlichen Uebelstände zu beseitigen, manche gute Gedanken. Eine Wiedergabe der Abbildungen in einem dem Formate dieses Buches entsprechenden Maassstabe würde dieselben jedoch zu undeutlich machen; wir verweisen daher auf die in der Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 579 enthaltenen Figuren nebst Beschreibung.

In seiner Elektrometallurgie (vergl. bes. II. Auflage, S. 296), wie bei verschiedenen anderen Gelegenheiten hat Borchers stets die Nothwendigkeit betont, die elektrolytische Zinkfällung mit der Herstellung anderer Produkte an der Anode zu vereinigen. Rontschewsky hat nun in Borchers' elektrometallurgischem Laboratorium an der Aachener Technischen Hochschule Versuche in dieser Richtung mit bestem Erfolge ausgeführt.

Von den durch Luckow festgestellten Bedingungen der elektrolytischen Erzeugung von Bleisuperoxyd auf Kosten von Bleianoden ausgehend, stellte Rontschewsky die interessante Thatsache fest, dass wider Erwarten ein Zusatz von Chlorat zu der zu elektrolysirenden Zinksulfatlösung nicht nur ohne schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften des an der Kathode ausfallenden Zinks war, sondern unter

Verhältnissen, welche für die Bildung eines dichten Zinkniederschlages im Allgemeinen als ungünstig betrachtet werden, von bestem Einflusse zu sein schien, so dass die gleichzeitige Gewinnung von Zink und Bleisuperoxyd sogar ohne Anwendung von Diaphragmen vorgenommen werden konnte. Das Chlorat wird bekanntlich nach Luckow's Vorschrift nur in sehr geringer Menge im Elektrolyten gehalten; es hat den Lösungsvorgang des Bleies zu vermitteln und dieses gewissermaassen dem Fällungsmittel, wenn auch in geringer Entfernung von der Anode, entgegenzuführen, damit das entstehende Superoxyd nicht an der Anode haften bleibt, sondern zu Boden sinkt. Auch Rontschewsky's Versuche haben diese Forderung nur bestätigt, womit auch seine Erklärung der Vorgänge zutreffend zu sein scheint. Er nimmt an, dass das an der Anode freiwerdende Chlorsäureanion zuerst, also ehe noch die durch den ebenfalls an der Anode auftretenden SO_4-Rest bedingte Bildung von Bleisulfat vor sich gegangen ist, eine gewisse Menge Blei auflösen wird. Erst auf dieses nun in Lösung befindliche Bleichlorat wirkt das Schwefelsäureanion unter Bildung von Bleisulfat, welches weiter nach der Reaktion:



$$PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + H_2SO_4$$

in Bleisuperoxyd umgewandelt wird; das ganze Bleichlorat wird in Bleisulfat unter Freiwerden von Chlorsäure umgesetzt. Man ersieht hieraus, dass die Superoxydbildung nicht direkt auf der Anodenplatte, sondern theilweise in einer sehr nahen Entfernung von derselben stattfindet; das gebildete Superoxyd kann daher nicht fest an der Anode haften, sondern muss von derselben abfallen. Zink und Natriumhydroxyd entstehen an der Kathode. Steigert man nun den Gehalt des Elektrolyten an Natriumchlorat, so wird die oben erwähnte Reaktion recht bald in den Hintergrund treten; die Rolle des Fällungsmittels übernimmt dann das Wasser; es bildet sich ein Niederschlag von Bleihydroxyd, mehr oder weniger mit Bleisulfat verunreinigt; wird schliesslich die Menge des Chlorats im Verhältniss zu der des Sulfats recht gross und die Lösung konzentrirt, so nähert man sich mehr und mehr der Bleielektrolyse, da nicht alles Blei ausgefällt werden kann.

Von einer Wiedergabe der Einzelheiten der Ausführung der Versuche müssen wir natürlich hier absehen; sie finden sich in der Zeitschr. f. Elektroch. 1900. 7. 21. Die günstigsten Resultate wurden bei der Elektrolyse einer mit 0,15 % freier Schwefelsäure angesäuerten Zinksulfatlösung mit 7,5 % $ZnSO_4$ erhalten, welcher 0,75 % $NaClO_4$ vom Gewichte des Zinksulfates zugesetzt war, und zwar bei einer

Stromdichte von 100 Ampere per qm, einer Temperatur von 15° und einer Aufstieggeschwindigkeit des von unten nach oben fliessenden Elektrolyten von 5 cm in der Minute. Das Zink war vollständig bleifrei, das Bleisuperoxyd vollständig frei von Bleisulfat.

Der glückliche Umstand, dass diejenigen Bedingungen, welche für die Zinkgewinnung förderlich sind, wie niedrigere Temperatur und grössere Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten, sowie nicht zu niedrige Stromdichte, auch für die Gewinnung von Bleisuperoxyd von günstiger Wirkung sich erwiesen haben (ausser der Konzentration), rechtfertigt die Annahme, dass sich die elektrolytische Zinkgewinnung mit einer solchen von Bleisuperoxyd als Nebenprodukt vereinigen lässt.

Um bei einem Dauerbetriebe Alkali aus der Lösung fern zu halten, würde man an Stelle des Natriumchlorates Zinkchlorat der Lösung zusetzen.

Auch die Herstellung von saurem Bleichromat scheint ohne Beeinträchtigung der Zinkelektrolyse durchführbar zu sein. In diesem Falle müssen allerdings Diaphragmen angewandt werden.

Bekanntlich giebt es eine Anzahl von Haloidsalzen, welche sich durch einfaches Erhitzen schwierig ohne Zersetzung entwässern lassen. Bei der Entwässerung entstehen in der Regel basische Salze. Schon an mehreren Beispielen ist in Lehrbüchern und Berichten über die Metallgewinnung auf elektrochemischem Wege darauf hingewiesen, dass die Elektrolyse solcher wasserhaltigen bezw. oxydhaltigen Haloidsalze weniger glatt von statten geht, wie bei Abwesenheit von Wasser bezw. basischen Salzen. Wir haben auch in frühern Bänden dieses Jahrbuches bereits über Methoden referirt, um das Wasser oder andere Sauerstoffverbindungen aus der Schmelze zu entfernen, oder ihre Bildung zu verhindern. Lorenz weist nun in einem Vortrage vor der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft (Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze, Zeitschr. f. Elektroch. 1900. 7. 277) nochmals darauf hin und führt einige Versuche vor, welche diese Thatsachen wiederum bestätigen. In demselben Vortrage geht er auch auf die Erscheinung der Lösung oder Zerstäubung der Metalle ein, ohne dieselbe jedoch einer Erklärung näher führen zu können.

Von einer elektrochemischen Zinkindustrie kann immer noch nicht die Rede sein. Die deutschen Versuchsfabriken zu Duisburg und Fürfurt sind nach der schon früher berichteten Einstellung ihrer Betriebe trotz der günstigeren Marktlage an eine Wiederaufnahme derselben nicht mehr herangetreten. Das von der Firma Siemens & Halske A.-G., Berlin in Paris ausgestellte Zink war auch nur das

Ergebniss von Versuchen mit den aus früheren Bänden dieses Jahrbuches bekanntem Siemen'schen Destillirofen. Die einzige, heute in Betrieb befindliche Fabrik scheint eine auf den Werken der Firma Brunner, Mond & Co. zu Winnington, Northwich, Cheshire früher nach Höpfner eingerichtete Anlage zu sein. Es waren seitens dieser Firma Proben von Elektrolytzink in Paris ausgestellt.

Antimon.

Nachdem über die elektrolytische Antimongewinnung einige Zeit Stillschweigen geherrscht hatte, erfahren wir, dass in Banya in Ungarn eine Versuchsanlage in grossem Maassstabe im Ausbau begriffen ist.

Zinn.

Coleman & Cruickshank geben in ihrer englischen Patentschrift Nr. 15402 von 1899 Einzelheiten ihrer Arbeitsweise zum Entzinnen von Weissblechabfällen an, ohne jedoch prinzipielle Neuerungen für die elektrolytische Entzinnung dieser Abfälle zu bieten. Als Elektrolyten benutzen sie eine Lösung, bestehend aus 7 Gewichtshteilen Aetznatron oder Aetzkali und 10 Gewichtstheilen Wasser. Diese Lösung befindet sich wie üblich in einem eisernen Behälter, in welchem die Weissblechabfälle, zu Packeten gepresst, als Anoden in Körben hängen, während der eiserne Bottich und zwischen die Anodenkörbe eingehängte Eisenbleche die Kathoden bilden. Die Lösung soll durch Dampfrohre warm gehalten werden, während man mit einer Stromstärke von 750 bis 1000 Ampere per qm Anodenfläche elektrolysirt. Es wäre interessant zu erfahren, wie die Erfinder die Oberfläche der aus Weissblechschnitzeln bestehenden Anodenpackete feststellen. Diese Packete bleiben nur 20—40 Minuten in diesem Bade, werden dann in ein Gefäss mit kochendem Wasser, darauf in eine verdünnte, warme Säurelösung (3 Gewichtstheile Säure auf 20 Gewichtstheile Wasser) getaucht, wobei ebenfalls noch Strom angewendet werden kann. Endlich erfolgt ein nochmaliges Spülen in kochendem Wasser, worauf die Abfälle hinreichend gereinigt sind. Durch die Anwendung des kochenden Wassers zum Schluss wird auch gleichzeitig ein Trocknen der entzinnten Abfälle erreicht.

Die elektrochemische Zinnindustrie beschränkt sich nach wie vor auf die Verarbeitung von Abfällen, und hat sich unter diesen die Zugutemachung von Weissblechabfällen besonders für Deutschland zu einem nicht unbedeutenden Industriezweige entwickelt, wenn man berücksichtigt, dass nach der Entzinnung auch das Eisenblech, welches den Zinnüberzug trug, wieder zu guten Preisen nutzbar ist.

Ohne Zweifel gebührt der Firma Th. Goldschmidt, früher in Berlin, jetzt in Essen a. d. Ruhr, das Verdienst, diese Industrie ins Leben gerufen zu haben; sie hat die Entzinnung der Weissblechabfälle zuerst nach einem rationell durchführbaren Verfahren in fabrikmässigem Maassstabe zur Ausführung gebracht, und ist jetzt auf einen Verbrauch von jährlich 10000 Tonnen Weissblechabfälle gekommen. — Eine zweite Fabrik, E. Schramm, Duisburg, hat nur wenig später die gleiche Fabrikation aufgenommen und ebenfalls ziemliche Bedeutung erlangt; dann folgte die Fabrik von H. W. v. d. Linde, Crefeld und Uerdingen a. Rh., und während der letzten Jahre entstand eine grosse Zahl kleinerer Werke, welche jedoch wenig Bedeutung erlangt haben. Auch in Holland sind zwei Anlagen entstanden, von denen die Electrotinfabrik in Vlissingen ihre Erfahrungen in eigenartiger Weise der oben genannten Essener Fabrik entnommen hat (vergl. Z. f. Elektrochemie 1896. **3**. 20).

Ausser diesen Abfällen werden zinnhaltige Schlacken und Härtlinge in den Tostedter Zinnwerken bei Hamburg (Robertson & Bense) nach einem in Band 5, S. 388 beschriebenen Verfahren von Bohne verarbeitet.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Guntz und Férée (Comptes rend. 1900. **131**. S. 182 bis 184) haben durch Abgiessen des überflüssigen Quecksilbers von elektrolytisch dargestellten Amalgamen der Metalle Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram definirte Amalgamverbindungen dargestellt. Dasselbe lässt sich auch bei den Alkalimetallen erreichen. Löst man Natrium in Quecksilber auf, so erhitzt es sich und bildet nach dem Erkalten schöne Würfel der Zusammensetzung $Na\,Hg_6$. Dieses Amalgam erhält man auch, wenn man die Lösung von den Krystallen mit der Hand in einen Chamottetiegel abgiesst. Die abfliessende Flüssigkeit ist Quecksilber mit Natrium gesättigt. Schmilzt man die $Na\,Hg_6$-Krystalle mit einem reicheren Amalgam im Porzellantiegel, erhitzt auf 200°, lässt abkühlen, so bleibt bei 140° die Temperatur konstant. Bei 138° giesst man das Flüssige ab und bekommt prismatische Nadeln von $Na\,Hg_5$. Die dekantirte Flüssigkeit erweist sich, bei 96° erstarrt, als $NaHg_6$. Beide Amalgame verlieren nun bei hohen Drucken Quecksilber, es entsteht $NaHg_4$. Auf 19° abgekühlt erstarrt die abgepresste Flüssigkeit zu Krystallen $NaHg_8$. — Aehnliche Resultate ergab Kalium, man erhielt KHg_{12}, KHg_{10} und KHg_{18}.

Ein Verfahren von Rogers und Mitchell, nach welchem braunes Molybdänoxyd und Molybdänmetall erhalten worden sein

soll, erscheint, was das letztere betrifft, insofern unwahrscheinlich, als alle Bedingungen gegeben waren, welche zur Entstehung von Molybdäncarbid führen mussten. Wir dürfen daher von einer Wiedergabe des Verfahrens hier absehen und verweisen auf die Originalarbeit oder auf das in der Zeischr. f. Elektroch. 1900. **7.** 380 enthaltene Referat.

Sargent berichtet über eine grosse Anzahl von Legirungen verschiedener Metalle mit Wolfram und Molybdän, welche er durch Reduktion der Oxydgemische im elektrischen Ofen erhalten hatte. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **22.** 784 — 791 (1900). Deutsches Referat in der Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 433.

Die einzige Gesellschaft, welche sich mit der Reindarstellung dieser Metalle auf elektrischem Wege beschäftigt, ist „La Neo-Metallurgie“ zu Paris, doch kann für Chrom und Wolfram kein geschäftlicher Erfolg von dieser Fabrikation erwartet werden, da das Chrom in sehr reinem Zustande absolut kohlenstofffrei nach Goldschmidt's Verfahren sich vortheilhafter gewinnen lässt und die Herstellung eines technisch brauchbaren Wolframmetalles in geeigneter Form, wenn auch nicht in geschmolzenen Massen im Regenerativ-Gasofen ohne Schwierigkeit durchführbar ist. Molybdän und Uran werden vorläufig noch zu wenig gebraucht, um zu selbständigen Fabrikationen zu ermuthigen. Leichter noch ist die Herstellung der Eisenlegirungen obiger Metalle in den Regenerativgasfeuerungen durchführbar und wird man auf grösseren Stahlwerken, wo ohnehin derartige Oefen in Betrieb gehalten werden, am besten thun, sich diese Metalle in den verfügbaren Apparaten selbst zu erschmelzen. Jedenfalls liegen noch keine zu Vergleichen geeignete Unterlagen vor, welche ein Urtheil über die Wahl der feuerungstechnischen oder elektrometallurgischen Erhitzungsmethode für diese Zwecke gestatten würden. Gehen die Eisenhütten allgemeiner an die Verwerthung der Gichtgase für elektrische Kraferzeugung heran, so werden diese ja die beste Gelegenheit haben, sich ein Urtheil zu bilden.

Eisenlegirungen.

Wir berichteten in Band 5 dieses Jahrbuches, S. 392, über ein Verfahren von Rossi zur Herstellung einer Legirung von Eisen mit Titan auf Grund der amerikanischen Patente Nr. 609466 und 609467. Electrical World (1900. **36.** 380) theilt nun am 8. September 1900 mit, dass die Versuche von Rossi derartig gute Resultate ergeben haben, dass eine inzwischen gegründete Gesellschaft, die Ferro-Titanium Co., die Errichtung einer grösseren Anlage auf dem Gebiete

der Niagara-Falls Power Co. beschlossen hat. Das Aktienkapital beträgt 100000 Dollars. Versuche auf grösseren amerikanischen Stahlwerken sollen die Verwendbarkeit des Ferro-Titans, sowie die vorzüglichen Eigenschaften des damit erzeugten Titanstahles erwiesen haben. Wenn in dem Berichte gleichzeitig behauptet wird, dass die Firma Friedr. Krupp einen grossen Theil ihres Erfolges der Verwendung von Titan verdanke, so weiss hier zu Lande jeder, dass dies eine Uebertreibung ist, wie man sie in Gründungsprospekten ja nicht selten antrifft.

Wenn, wie in den amerikanischen Patentschriften Rossi's zugegeben wird, beim Verschmelzen des Titan-Eisensteines noch ein Zusatz von Eisen erforderlich ist, so halten wir dies für einen nicht zu unterschätzenden Nachtheill der Rossi'schen Arbeitsweise. Bei der Herstellung von Spezial-Stahlsorten ist man überall bestrebt, den beizulegirenden Bestandtheil in grösstmöglichster Konzentration dem Eisen zuzusetzen, aus welchem Grunde z. B. die Verwendung von Ferro-Chrom, Ferro-Wolfram und dergleichen Legirungen gegenüber der Verwendung reinen Chroms, Wolframs u. s. w. immer mehr in den Hintergrund tritt. Der Titan-Eisenstein für sich reducirt, würde ohnehin schon eine sehr eisenreiche Legierung ergeben; ein weiterer Zusatz von Eisen während des Verschmelzens muss daher in hohem Grade naehteilig wirken.

Rossi, Mac Naughton und Edmonds wollen nach einem neueren Verfahren (Engl. Pat. Nr. 8066 von 1900) diese und andere Titanlegirungen dadurch herstellen, dass sie in einem elektrischen Oefen zunächst ein Bad von geschmolzenem Aluminium erzeugen, geschmolzenes Eisen und Titansäure zuschlagen und dann die Temperatur so steigern, dass eine Reduktion der Titansäure durch das Aluminium eintritt. An Stelle des Aluminiums sollen auch andere Metalle, wie z. B. Zink, benutzt werden können.

Nickel und Kobalt.

Auf Veranlassung der Redaktion von „Mineral-Industry“ hat J. Struthers die Werke der Nickel-Copper Co. zu Ontaria besucht, um dort einer Vorführung von Frasch's Verfahren der elektrolytischen Verarbeitung von Nickel-Kupfer-Stein beizuwohnen. Diese Gesellschaft ist ursprünglich gegründet worden, um die Nickel-Kupfererze Sudburys zunächst auf einen Stein zu verschmelzen und diesen nach einem Verfahren der Höpfner Co. zu Ontaria zu verarbeiten. Der letztgenannten Gesellschaft scheint es jedoch nicht gelungen zu sein, die Frage in ökonomischer Weise zu lösen, weshalb die Nickel-

Copper Co. zu selbständigen, von Frasch ausgeführten Versuchen überging, welche zu folgendem Verfahren führten. Man zerkleinert den Stein gröblich und packt ihn in Gefässe, deren Böden mit Kupferplatten belegt sind. Diese Steinschicht wird nun mit einer dünnen Sandschicht bedeckt. Dann lässt man in den nnteren Theil des Gefäsees bis zur Höhe des so hergestcllten Sanddiaphragmas eine konzentrirte Salzlösung einfliessen und füllt endlich das Gefäss mit Wasser oder einer schwachen Aetznatronlösung. Während die Kupferplatten und die darauf liegenden Steine die Anode bilden, lässt man in die schwache Aetznatronlösung die Kathoden eintauchen. Es soll sich dann beim Durchgang des Stromes in dem oberen Theil des Gefässes Aetznatron bilden, während sich das Chlor mit den in dem Stein enthaltennn Metallen zu Chloriden vereinigen soll. Diese Metallchloridlösung soll nun entweder durch Elektrolyse oder auf chemischem Wege zu Gute gemacht, oder, nachdem ein Theil der Metalle, speziell des Kupfers, elektrolytisch gefällt, wegen ihres Gehaltes an Kupferchlorid zum Auslaugen von Stein benutzt werden. Nach crfolgter Auslaugung soll zunächst der Stein abgenommen und nach dem Auswaschen wieder benutzt werden, während die Rückstände des ausgelaugten Steines nur noch ausgeräumt zu werden brauchen.

Der in Arbeit genommene Stein enthielt: 31,8 % Kupfer, 14,8 % Nickel, 25 % Eisen, 24 % Schwefel. Die erste aus der Anodenzelle genommene Lösung enthielt: 50 g Kupfer, 43 g Nickel, 26,6 g Eisen im Liter. Nach der Ausfällung eines Theiles des Kupfers, nochmaligem Hindurchschicken der Lösung durch die Anodenzelle entstand eine Lösung, enthaltend: 50 g Kupfer, 60 g Nickel und 35 g Eisen im Liter. Durch Wiederholung dieser Operation soll eine Lösung von jedem gewünschten Gehalt erzielt werden.

Der Bericht leidet an vielen Unvollkommenheiten. Er verschweigt, wie die Lösungen weiter verarbeitet werden; er verschweigt ferner, wie man sich mit der unvermeidlichen Anreicherung der Lösung an Eisen abfindet, welche, wenn der Stein thatsächlich durch elektrolytisch erzeugtes Chlor bis zur Erschöpfung ausgelaugt wird, eine ganz erhebliche sein muss. Schliesslich scheint die Arbeit doch wieder auf das Verfahren von Höpfner hinauszulaufen, da Frasch es für zweckmässig gefunden hat, aus den Anodenlaugen einen Theil des Kupfers zu fällen, um mit den dann gleichzeitig entstehenden Kupferchloriden wieder Stein auszulaugen.

Ohne Zweifel hat der Herr Berichterstatter entweder sehr wesentliche Punkte übersehen, oder das Verfahren selbst ist noch weit entfernt, vollkommen ausgebildet zu sein; nach den mitgetheilten Daten ist ein Urtheil darüber, ob Frasch die schwierige Frage der

elektrolytischen Verarbeitung von Kupfer und Nickelstein gelöst hat, durchaus nicht möglich.

Wenn der Herr Berichterstatter zu seinem eigenen Bericht die Ansicht ausspricht, dass in demselben alle wichtigen Punkte erwähnt seien und dass nach Patentirung einiger untergeordneter Einzelheiten, über welche jetzt noch nicht gesprochen werden dürfe, ein ausführlicherer Bericht folgen soll, so sehen wir demselben natürlich mit grossem Interesse entgegen. Untergeordnete Kleinigkeiten sind es aber nicht, welche bis jetzt unerwähnt geblieben sind, sondern die Hauptmomente der ganzen Arbeitsweise, wenn dieselben wirklich schon mit Erfolg auf den Werken der Nickel-Copper Co. zur Durchführung gekommen sein sollten.

Nach einer direkten Mittheilung seitens des Herrn Dr. C. Höpfner entsprechen die Mittheilungen über die Höpfner Co. nicht den Thatsachen. (Engineering and Mining Journal 1900, Band 70, Seite 272.)

Als eine der Bedingungen zur Erzielung eines dichten walzfähigen Nickelniederschlages galt bisher die Vermeidung auch kleiner Mengen freier Mineralsäuren in der zu elektrolysirenden Nickelsalzlösung. Kugel hat im Gegensatz zu dieser Anschauung festgestellt, dass die Gegenwart freier starker Mineralsäure nicht nur nicht schädlich, sondern für die Entstehung eines Niederschlages der gewünschten Beschaffenheit nur förderlich ist, wenn man eine Säure anwendet, welche elektrochemiseh nicht wesentlich verändert wird und wenn man gleichzeitig die Temperatur des Elektrolyten höher als 30° hält. Als besonders geeignete Säuren empfiehlt er: Ueberchlorsäure, Ueberbromsäure und Schwefelsäure; als ungeeignet nennt er die Salpetersäure, die Halogensäure und alle organischen Säuren.

Die Ausführung des Prozesses begegnet insofern einer Schwierigkeit, als bei der hohen Temperatur des Bades die Acidität der Lösung sich bald vermindert, wenn man nicht zu sehr kleinen Anoden oder unlöslichen Hülfsanoden seine Zuflucht nimmt. Beide Mittel haben vor allem den Nachtheil, einen Energieverlust in Folge der erforderlich werdenden höheren Badspannung zu verursachen. Die Schwierigkeit lässt sich ganz oder zum grössten Theil vermeiden, sofern man der Elektrolytflüssigkeit eine hochkonzentrirte Lösung eines Leitsalzes beimischt, welches aus den oben genannten Säuren und einem Leichtmetall gebildet ist. Bei Auswahl dieses Leitsalzes ist ebenfalls Bedingung, dass es bei regelrechtem Verlauf des elektrolytischen Prozesses keine chemische Veränderung erleidet. Wenig zweckmässig sind daher z. B. Verbindungen von Schwefelsäure mit Kalium oder Natrium, da während der Elektrolyse sich im Bade die verschiedenen möglichen Verbindungsstufen dieser Salze bilden und rückbilden, so

dass einerseits eine laufende Kontrolle über die jeweilige chemische Zusammensetzung des Bades unmöglich ist, andererseits auch ein ständiger Energieverlust durch diesen Kreisprozess auftritt. Besonders geeignet haben sich dagegen die Magnesiumsalze erwiesen, welche auch bei Anwendung relativ grosser Anodenflächen die Aufrechthaltung einer gleichmässigen Acidität des Bades ohne Zuführung neuer Säure oder dergl. ermöglichen.

Um z. B. nach dem beschriebenen Verfahren ein Nickelcliché herzustellen, welches bekanntlich vor den gebräuchlichen Kupferclichés den Vorzug grösserer Härte und Haltbarkeit besitzt, kann man eine Lösung von Nickelsulfat und Magnesiumsulfat anwenden.

Die Temperatur der Lösung wird wegen der mit der Erwärmung steigenden Leitfähigkeit möglichst hoch, 90 bis 100° C. gewählt, sofern die Form, auf welcher das Metall niedergeschlagen werden soll, hierdurch nicht verändert wird. Bei Formen aus leicht schmelzbaren Stoffen verbietet sich naturgemäss diese Erwärmung, und genügt dann zur Erreichung der gleichen Wirkung auf den Niederschlag eine Temperatur von 30 bis 40° C. Die Konzentration der Lösung ist auf die Beschaffenheit des Niederschlages nicht von wesentlichem Einfluss. Man kann sich also auch hier durch die Rücksicht auf möglichste Verminderung des Badwiderstandes leiten lassen und z. B. bei 90° C. auf 1 l Wasser 800 g Nickelsulfat und 800 g Magnesiumsulfat anwenden.

Die zweckmässige Acidität der Lösung ist in erster Linie abhängig von der Stromdichte. Die Wirkung der freien Säure zeigt sich nämlich zunächst in dem Auftreten einer lebhaften Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Wird die Stromdichte bei hoher Acidität zu stark genommen, so kann die Gasentwicklung so stürmisch werden, dass die rein mechanische Wirkung derselben beim Niederschlag nachtheilig wird. Man wählt daher zweckmässig bei grosser Acidität die Stromdichte etwas schwächer. Im Uebrigen lässt sich der Strom ohne Schaden für den Niederschlag wesentlich stärker als sonst bei der Vernickelung anwenden, nämlich bis 10 bis 20 Ampère pro qdcm, wobei natürlich eine entsprechend lebhafte Bewegung des Elektrolyten behufs guter Durchmischung erforderlich ist.

Ein Apparat zur elektrolytischen Metallraffination von Le Verrier (Engl. Pat. Nr. 5781 von 1899) ist in erster Linie für die Nickelraffination bestimmt. Der Herr Erfinder giebt an, dass er aus einigen neucaledonischen Erzen sehr leicht durch reduzirendes Verschmelzen ein eisenhaltiges Nickel erhalten kann, welches er elektrolytisch in der folgenden Weise zu reinigen beabsichtigt. Bekanntlich lösen sich Eisen und Nickel unter den für die elektrolytische Nickelfällung bekannten Bedingungen annähernd gleich schnell

an der Anode. Durch Anwendung einer verdünnten Lösung von Nickelammoniumchlorid mit einem Zusatz von Kochsalz als Elektrolyten will nun der Herr Erfinder die Fällung des Eisens als Metall dadurch vollständig verhüten, dass er eine schwach basische Reaktion der Lösung aufrecht erhält und die Oxydation des in Lösung tretenden Eisens durch zeitweiligen Zusatz geringer Mengen von Chlorkalk oder durch Einblasen von Luft (bei geringen Mengen von Eisen) unterstützt. Unter diesen Bedingungen soll das Eisen vollständig als

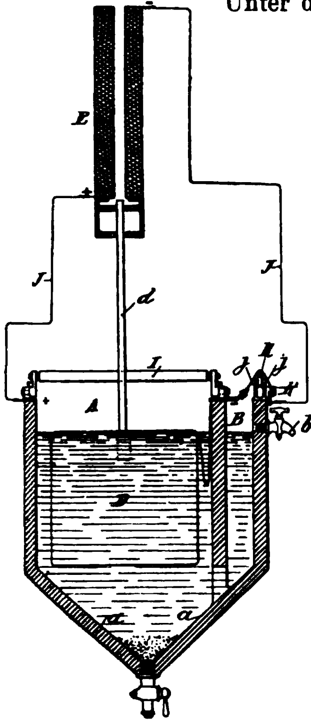


Fig. 104.

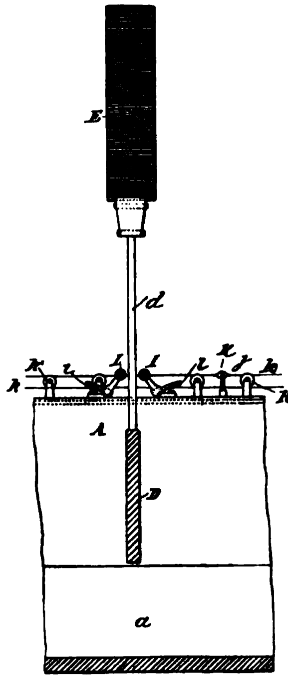


Fig. 105.

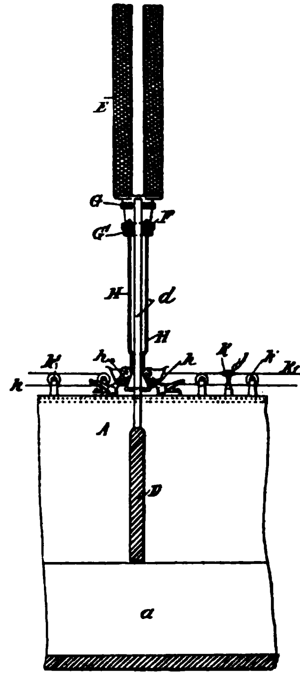


Fig. 106.

Hydroxyd innerhalb der Lösung ausfallen. Auch Nickelammoniumsulfat soll als Elektrolyt zulässig sein, wenn man an Stelle des Chlorkalks Natriumhypochlorid als oxydirenden Zusatz anwendet.

Um die Arbeitsweise zu einer ununterbrochenen zu machen, wird der vorstehende Apparat vorgeschlagen (Fig. 104):

Ein in zwei kommunizirende Abtheilungen *A* und *B* geteilter Trog enthält in *A* die Elektroden. Der Boden *a* des Troges läuft spitz zu, so dass sich hier der Niederschlag von der Lösung scheiden kann. Letztere steigt in der Abtheilung *B* auf, um von hier aus durch den Hahn *b* in die zur Anreicherung mit Nickel bestimmten Apparate übergeführt zu werden; der Schlamm wird durch einen Hahn im Boden *a* von Zeit zu Zeit oder dauernd abgelassen.

Für solche Fälle, in denen es sich erwünscht zeigt, die Elektroden *D* zu glätten oder abzubürsten, sind in Fig. 105 und 106 dargestellten Vorrichtungen bestimmt. Das Heben der Elektroden soll unter Vermittelung der Zugstangen *d* durch die Solenoïde *E* geschehen. Sie werden durch diese von Zeit zu Zeit gehoben und entweder durch die Glättungswalzen *I* oder durch die Bürsten *h* hindurchgezogen.

Der Herr Erfinder will auf diese Weise auch Kupferstein und Kupfernickellegirungen verarbeiten. Wir müssen dies stark bezweifeln nach den bisher mit diesen Materialien gemachten Erfahrungen.

Coehn und Salomon gaben in einem Zusatzpatente Nr. 110615 vom 5. Februar 1899 zu ihrem Patente Nr. 102370 vom 4. März 1898 an, dass sich letzteres Verfahren in der Weise abändern lasse, dass man die Elektrolyse nicht direkt, sondern indirekt zur Anwendung bringt. Dies ist erreichbar, und es gelingt, elektrolytisch ein Oxydationsmittel herzustellen, in welchem der Sauerstoff gerade das zur Oxydation des Kobalts — nicht aber des Nickels — ausreichende Potential besitzt.

Wie Versuche lehrten, besitzen diese Eigenschaft die Persulfate. Diese werden auf die bekannte, insbesondere von Elbs beschriebene Weise elektrolytisch hergestellt. Bei Zusatz eines Persulfats, z. B. Ammoniumpersulfat, zu dem Gemisch von Kobalt- und Nickellösungen fällt nur Kobalt, und zwar quantitativ aus. Der Vorgang ist im Wesentlichen der gleiche wie im Hauptpatent. Während dort der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff direkt zur Oxydation des Kobalts verwendet wird, wird er hier zunächst im Persulfat aufgespeichert, und zwar gerade mit dem für die gewünschte Wirkung geeigneten Potential. Erwärmung ist zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wie bei der Oxydation durch Elektrolyse, so auch bei der Oxydation mit Persulfat von Vortheil.

Sind die beiden Metalle nicht in Lösung, sondern als Hydroxyde vorhanden, so findet bei Zusatz von Persulfaten die höhere Oxydation ebenfalls nur für das Kobalt statt. Bei Zusatz von Säure löst sich das Kobalt nicht wieder auf, während das Nickeloxyd in Lösung geht.

Wie aus den vorstehenden Mittheilungen ersichtlich, ist man in der elektrolytischen Nickelgewinnung über das Versuchsstadium im Allgemeinen noch nicht hinausgekommen. Die Balbach, Smelting & Refining Company zu Newark N. J., hatte ja aus der Verarbeitung von Rohnickel der Canada und der Orford Copper Company eine Zeit lang recht gutes Elektrolytnickel geliefert; man hat aber an Ort und Stelle selbst angefangen, Versuche zu machen, um die nickelhaltigen Kupfererze zu verarbeiten. Schon die obigen Referate berichten von zwei neuen Gesellschaften, der Nickel-Copper

Company, welche nach dem sogen. Frasch-Verfahren arbeitet und der Höpfner Company zu Ontario. Ausserdem wird von Titus Ulke für die Lake Superior Power Company zu Sault Ste Marie, Ontario, ein elektrolytisches Nickelwerk erbaut. Das von Ulke ausgearbeitete Verfahren wird noch geheim gehalten, ist aber, wie Referent aus Privatmittheilungen schliessen kann, für die dort vorliegenden Erze der beste Weg zu ihrer erfolgreichen Zugutemachung.

Allgemeines.

Um die Lage metallführender Erze oder vergrabener Metallgegenstände festzustellen, treibt Brown (U. S. A. P. Nr. 645910 vom 20. März 1900) Metallstäbe in gewissen Entfernungen in die Erde und bestimmt unter Verwendung von Wechselströmen den Widerstand dieser Erdschichten. Aus dem Vergleich der Widerstandsbestimmungen will er dann seine Schlüsse auf die Lage der Metalle ziehen.

Deutsche Patente.

Martino und Stubbs, Verfahren zum Aufschliessen von goldhaltigen Erzen oder Produkten. Nr. 109455.

Marino, Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf elektrolytischem Wege. Nr. 109700.

Byrd, mit gasförmigem Quecksilber arbeitender Amalgamator. Nr. 110344.

Froment, Kondensator für arsenige Säure, Blei-, Zink- und ähnliche Dämpfe. Nr. 110372.

Hilberg, elektrisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren Halogenverbindungen. Nr. 110403.

Imhoff, Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. Nr. 110505.

Acker, Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegirungen aus einem Schwermetall und einem Alkali-, bezw. Erdalkalimetall. Nr. 110548.

Coehn und Salomon, Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel; Zus. z. Pat. 102370. Nr. 110615.

Krüger & Co., Verfahren zum Umwandeln von Metallen. Nr. 110956.

Kleber, Verfahren zum Einbinden mulmiger Eisenerze und dergleichen. Nr. 111042.

Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks, Röst- und Glühofen mit drehbarem ringförmigen Herd. Nr. 111659.

Priester, Vorrichtung zum Einbringen von Reinigungsmitteln und dergleichen in ein Metallbad. N. 111771.

Kleist, Verfahren zum Briquettiren pulverförmiger oder mulmiger, an sich nicht bindefähiger Eisenerze. Nr. 111913.

Bargigli, eine Vorrichtung zum Amalgamiren von Goldschlamm oder edelmetallhaltigen Erzen. Nr. 111951.

Bargigli, Vorrichtung zum Amalgamiren von Gold- oder edelmetallhaltigen Erzen. Nr. 111952.

Chem. Fabrik Marienhütte, Verfahren zur Aufschliessung von zink- u. baryumhaltigen Bleischlacken Nr. 112018.

Aspinall und Ekstromer, Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 112184.

Basse & Selve, Verfahren zur Herstellung einer stark zinkhaltigen schmied-, walz- und pressbaren Aluminiumlegirung. Nr. 112546.

Th. Goldschmidt, Herstellung von geschmolzenem regulinischen Chrom. Nr. 112586.

Chase, Röstapparat zum Rösten von Erzen. Nr. 112686.

Le Verrier, elektrolytisches Raffiniren von Rohnickelschmelzen. Nr. 112890.

Aluminium- und Magnesiumfabrik, Verfahren zum Legiren von Metallen und Metalllegirungen mit Magnesium. Nr. 112989.

Döllner, Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legirungen. Nr. 113037.

Diether und Merz, Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze. Nr. 113145.

Collins, Heber zum Abziehen von flüssigem Metall aus Schmelzöfen. Nr. 113574.

Diether und Merz, Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur etc. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittels Alkalisulfid und Schwefel. Nr. 113711.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Verfahren zur Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. Nr. 113935.

Ferrum, Gesellschaft m. b. H., Verfahren zur Metallgewinnung. Nr. 114999.

Lagarrigue, Amalgamirvorrichtung. Nr. 115013.

Escales, Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber. Nr. 115114.

Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen, Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor. Nr. 115015.

Miller Ore Reduktion Syndikate, Verfahren zur Auflockerung von Erz durch Abschrecken im Wasser. Nr. 115124.

Hoff, Verfahren zur Be- und Verarbeitung von Metallklein. Nr. 115001.

Kugel, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legirungen dieser Metalle. Nr. 117054.

Swinburne, Behandlung von Schwefelerzen. Nr. 116863.

Eschellmann, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Nr. 117067.

Dessolle, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. Nr. 117233.

Goldsobel, Jablczynski & Mutermilch, selbstthätig und kontinuirlich wirkender Apparat zur Wiedergewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen. Nr. 117664.

Sebillot, Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. Nr. 117614.

Englische Patente.

Germot, Verarbeitung von Bleierzen. Nr. 23014 von 1899.

Armstrong, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 4234 von 1899.

Bargigli, Amalgamation von Golderzen. Nr. 4972 von 1899.

Gitsham, Zink. Nr. 24135 von 1899.

Courant, Metallfällung. Nr. 5468 von 1899.

Elmore, Scheidung von Metallen aus Erzen. Nr. 21948 von 1898.

Drake, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 5710 von 1899.

Duncan, Extraktion von Gold. Nr. 12749 von 1899.

Byrd, Amalgamation. Nr. 3326 von 1899.

Mach, Legirungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 5224 von 1899.

Stepanov, Zink. Nr. 32710 von 1899.

Johnson, Sulman & S. H. Johnson & Co., Metalle aus Erzen. Nr. 24478 von 1899.

Macalpine, Mangan. Nr. 3381 von 1899.

De Bechi, Verarbeitung von Zinnerzen. Nr. 8043 von 1899.

Trivick, Lösungsmittel für Metalle, besonders Gold. Nr. 9154 von 1899.

Ranald, Gewinnung von Bismut aus oxydischen und sulfidischen Erzen. Nr. 13615 von 1899.

Wagnitz, Verfahren zur Herstellung von Magnesium oder Oxyd. Nr. 11534 von 1899.

Lagarrigue, Verarbeitung von edelmetallführenden Erzen. Nr. 11860 von 1899.

Ott, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpulver. Nr. 12154 von 1899.

Becker, elektrolytischer Apparat zur Gewinnung von Leichtmetallen. Nr. 11678 von 1899.

Buck, Metallfällung. Nr. 5274 von 1900.

Clark, Verarbeitung von metallführenden Erzen. Nr. 1892 von 1900.

Marino, Elektrolyte zur Fällung von Metallen. Nr. 11166 von 1899.

Costello, Verarbeitung von goldführenden Erzen. Nr. 20583 von 1899.

Appart, Nutzbarmachung von Metallabfällen. Nr. 14637 von 1899.

Smethurst, Ofen zur Bearbeitung von Erzen. Nr. 118894 von 1899.

Coleman & Cruickshank, Verfahren zum Entfernen von Zinn von Weissblechabfällen. Nr. 15402 von 1899.

Swinburne und Ashcroft, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 14278 von 1899.

Rossi, Mc Naughton und Edmonds, Legirungen von Eisen und Titan. Nr. 8066 von 1900.

Petersson, Verarbeitung sulfidischer Erze, welche Arsen, Antimon und Tellur enthalten. Nr. 19466 von 1899.

Palis und Rügge, Kupferlegirungen. Nr. 16514 von 1899.

Head und Wild, Verarbeitung tellurischer Erze. Nr. 23911 von 1899.

Argall, Erzröstofen. Nr. 11655 von 1900.

de Bechi und General Metal Reduction Co., Verarbeitung komplexer Zink- und Bleierze. Nr. 17057 von 1899.

Gesner, Eisenwasserstofflegirungen. Nr. 11166 von 1900.

Siemens & Halske, A.-G., Verfahren zur Gewinnung u. Raffination von Metallen und Legirungen. Nr. 12312 von 1900.

Sturge, Chlorationsverfahren für Erze, Aufbereitungs- und Amalgamationsrückstände. Nr. 10756 von 1899.

Diether und Merz, Gold aus Erzen. Nr. 22619.

Ganelin, Verarbeitung von Erzen. Nr. 24469 von 1899.

Jaubert, Legirungen der Alkalimetalle. Nr. 17459 von 1900.

Davis & Davis, Scheidung von Blei und Zink. Nr. 253 von 1900.

Novel, Verfahren zum Löten von Aluminium. Nr. 8518 von 1900.

Ekker & Krajesics, Legirungen. Nr. 17390. von 1900.

Ellershausen, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 483 von 1900.

Kirkpatrik-Picaro, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 2151 von 1900.

Davis & Davis, Verarbeitung gemischter Blei- u. Zinkerze. Nr. 2089 v. 1900.

Amerikanische Patente.

Tatro und Delius, Apparat zur Gewinnung von Edelmetallen. Nr. 640717, 640718.

Barricks, Amalgamator. Nr. 641360.

Collins, Reduktion von Erzen. Nr. 641270.

Gesner, Legirungen von Wasserstoff und Eisen. Nr. 642320.

Johnson, Ofen zum Rösten und Entschwefeln von Erzen. Nr. 642334.

Christy, Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen. Nr. 643096.

Collins, Reduktion von Erzen. Nr. 642584.

Thurnauer, Scheidung von Edelmetallschlämmen und beigemischtem Zink. Nr. 642767.

Steinhart, Vogel und Fry, Zink aus Zinkoxyd. Nr. 642933.

Longridge und Holloway, Verschmelzen goldführender Antimonerze. Nr. 643301.

Cowper-Coles, Metallfällung. Nr. 644029.

Frost, Reduktionsverfahren. Nr. 644510.

Lane, Scheidung von dehnbaren Metallen aus Gangarten. Nr. 644180 u. 644181.

Kennedy, Lösungsmittel zum Auslaugen von Erzen. Nr. 644770.

Miles, Verfahren zur Gewinnung von Zink und anderen leicht oxydirbaren Metallen. Nr. 645178 und 645179.

Brown, Apparat zum Auffinden metallführender Mineralien oder vergrabener Schätze. Nr. 645910.

Stewart, Ofen zum Rösten schwer aufschliessbarer Erze. Nr. 645761.

Mach, Legirungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 646442.

Cruse, Gold und Silber aus Erzen. Nr. 646808.

Lanyon, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 647661, 647662, 647663.

Mc Adams, Verfahren für Aluminiumlegirungen. Nr. 648214.

Collins, Extraktion von Metallen aus Erzen. Nr. 648354.

Ryan und Hyghes, Zinkgewinnung. Nr. 647989.

Vielhomme, Herstellung von reichem Ferrochrom. Nr. 648119.

Bates, Flussmittel zum Löten von Aluminium. Nr. 648831.

Wright, Metalle aus Erzen. Nr. 649151.

Heiligendorfer, Fassamalgamation. Nr. 651506.

Martino und Stubbs, Edelmetalle. Nr. 651509 und 651510.

Leleux, Verarbeitung von Nickelerzen. Nr. 651718.

Meech, Röstöfen. Nr. 652193.

de Bechi, Verarbeitung von Erzen. Nr. 652072.

Chainey, Erz-Röstofen. Nr. 652346.

Carpenter, Legirung. Nr. 652833.

Postlethwaite, Goldgewinnung. Nr. 652900.

Johnson und Sulman, Extraktion von Metallen aus Erzen und Aufbereitungsschlämmen. Nr. 652849.

Argall, Erzröstofen. Nr. 653202.

Elmore, Scheidung der Metalle von Gangarten der Erze. Nr. 653340.

Tatro und Delius, Edelmetalle. Nr. 653325.

Caldecott, Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 654437.

Leece, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 654315.

Sadtler, Verarbeitung von Erzen. Nr. 656268.

Dickie, Laugerei von Erzen und Aufbereitungsprodukten. Nr. 656395.

de Bechi, Verarbeitung zinkführender komplexer Erze auf Zink und andere Metalle. Nr. 656497.

Strzoda, Zink aus Erzen. Nr. 656305.

Ranald, Wismuth aus oxydischen Erzen. Nr. 657030.

Rouse, Erz-Elektrolysirapparat. Nr. 657032.

Kendall, elektrolytische Verarbeitung von Weissblechabfällen. Nr. 656982.

Petersen, Anreicherung von Metallsulfiden. Nr. 657955.

Westman, Apparate und Verfahren zur Verarbeitung von Erzen. Nr. 658536 und 658412.

Alzugaray, Gewinnung von Gold und Silber aus Erzen. Nr. 658938.

Collins, Gewinnung von Kupfer und Zink aus Erzen. Nr. 659339.

Collins, Gewinnung von Zink und Kupfer aus Erzen. Nr. 659338 und 659340.

Head und Wild, Verarbeitung von Tellurerzen. Nr. 659670 und 660013.

Fleming, Apparate zum Auslaugen von Erzen. Nr. 660498 und 660499.

Teller, Verarbeitung schwer schmelzbarer Erze. Nr. 660173.

Meyer, Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen. Nr. 660116.

Phillips, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 661074.

Mach, Legirungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 662951.

Mach, Legirungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 662952.

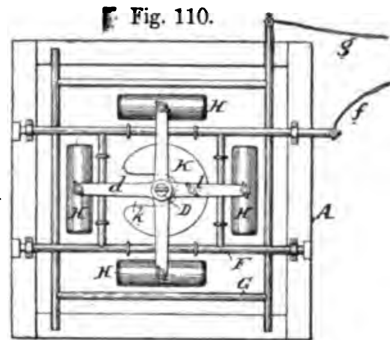
Becker, elektrolytischer Apparat. Nr. 663719.

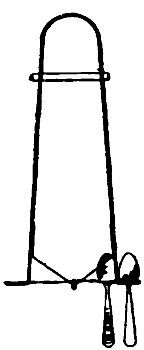
Höpfner, Zink. Nr. 664269.

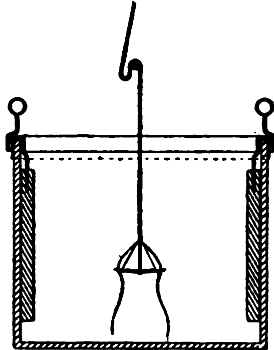
B) Metallbearbeitung, Galvanotechnik.

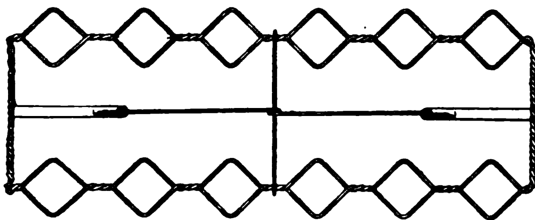
Herstellung von Metallüberzügen.

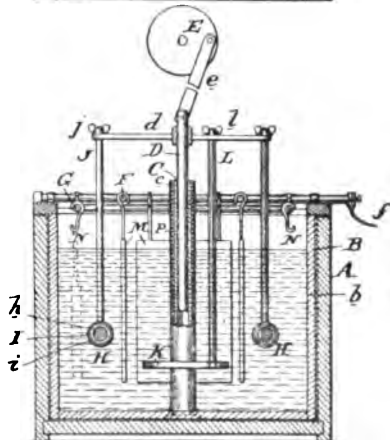
Ein Apparat von Morrison, um Nadeln und andere kleine Gegenstände in grösseren Massen galvanisch mit Metallen zu überziehen (Engl. Pat. 2159 von 1900), besteht aus einer durchlochten Trommel aus Vulkanit oder aus andern nicht leitenden Materialien, in welchen sich die zu bearbeitenden Gegenstände als Kathoden befinden. Der Kontakt wird von einem über die Welle der drehbar angeordneten Trommel geschobenen Kupferrohre, von welchem Ratialstäbe bis in die Nähe des Trommelrandes gehen, hergestellt. Die Trommel selbst wird in das den Elektrolyten und die Anoden enthaltende Gefäss eingehängt.


Fig. 110.


Fig. 107.


Fig. 108.


Fig. 109.


Fig. 111.

Buck (U. S. A. P. Nr. 645786 vom 20. März 1900) empfiehlt den in Fig. 107—108 abgebildeten Halter für Löffel und andere Gegenstände, welche auf elektrischem Wege mit Metallüberzügen versehen werden sollen.

Um bei der Herstellung von Elektrotypien möglichst schnell, also mit verhältnissmässig hohen Stromdichten gute Niederschläge zu

erzeugen, ordnet Boissier zwischen Anoden und Kothoden, welche vertikal im Bade hängen, verhältnissmässig dicke, horizontal liegende Walzen an, welche durch einen geeigneten Rahmen gehoben und gesenkt werden, so dass dadurch eine sehr lebhafte Flüssigkeitsbewegung veranlasst wird (Fig. 110 und 111).

Zu dem Verfahren von Cowper-Coles, durch schnelle Drehung der Kathode noch bei Anwendung verhältnissmässig hoher Stromdichten glatte Kupferniederschläge zu erhalten, berichtet der Erfinder selbst in einem Vortrage vor der Institution of Electrical Engineers (Elektrician 1900, 44, 543 bis 549). Ein ausführliches Referat über dieses Verfahren findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie, 1900, 7. 33. Eine Abbildung des Apparates selbst haben wir bereits im vorigen Bande dieses Jahrbuches Seite 335 wiedergegeben.

Versuche über das Anhaften von Zinküberzügen auf Stahlplatten wurden von Cowper-Coles ausgeführt. Es ergab sich, dass auf den mechanisch oder chemisch gereinigten Stahlplatten das nach den verschiedensten Methoden, auch mit oder ohne Druck, elektrolytisch niegergeschlagene Zink beim nachherigen Biegen der Platten sehr geringe Adhäsion zu letzteren zeigte. Wurden jedoch die zu galvanisirenden Platten kurze Zeit, etwa 2 1/2 Minuten, als Anoden in das Bad eingehängt und dann durch Umschalten der Stromrichtung zu Kathoden gemacht, so wurden, besonders in schwach sauren Lösungen, sehr fest haftende Zinküberzüge erhalten, welche auch bei wiederholtem Biegen bis zum Brechen der Platten keine Neigung zum Abblättern zeigten. Die Stromdichte bei diesen Versuchen betrug 150 Ampere pro Quadratmeter, die Fällungsdauer 30 Minuten, der Gehalt an Zinkvitriol betrug 200 g pro Liter, der Säuregehalt 0,7 bis 1,3 g pro Liter Flüssigkeit. (Electrician 1900, Bd. 44, S. 434.)

Metallüberzüge auf Aluminium auf elektrolytischem oder irgend einem andern Wege herzustellen, ist zwar schon mehrfach gelungen, dauernd haltbare Ueberzüge giebt es aber aus leicht erklärlichen Gründen noch nicht. Die geringste Undichtigkeit im Ueberzuge bildet den Ausgangspunkt für eine sehr schnell unter der Deckschicht sich vollziehende Trennung der letzten von den Grundmetallen. Auch nach dem Verfahren von Ryan wird selbstverständlich dieser Uebelstand nicht beseitigt. Nach seinem deutschen Patente Nr. 116 319 sollen die Aluminiumgegenstände nach einer Vorbehandlung in sauren und alkalischen Bädern, besonders nach einer Beize mit Phosphorsäure amalgamirt und dann nach bekannten Methoden weiter galvanoplattirt werden.

Die Neuerung eines Verfahrens von Mies zur Herstellung festhaftender Metallüberzüge auf Aluminium (U. S. A. P. Nr. 647858 vom 17. April 1900) besteht hauptsächlich in der Vorbereitung der Aluminiumgegenstände zur Aufnahme des gewünschten Metalles. Der Erfinder glaubt, dass ein kurze Zeit dauerndes Eintauchen in eine kochende, mit wenig Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat die zu überziehenden Gegenstände in besonders eigenartiger Weise anätzt, so dass der nun nach gewöhnlichen Methoden darauf niedergeschlagene Metallüberzug fester wie nach anderen Methoden haftet.

Ein Verfahren der vereinigten Elektricitätsgesellschaft und Klaudy zur Reinigung von Metallgegenständen (Engl. P. Nr. 19785 von 1899) besteht darin, dass letztere zuerst als Kathoden in eine Alkalisalzlösung gehängt werden, um durch das Alkalihydroxyd fettige Verunreinigungen zu entfernen, worauf die Gegenstände dann zu Anoden gemacht werden. Bei grösserem Werthe der Metalle oder der aus denselben entstehenden Verbindungen lässt sich der Elektrolyt auch so wählen, dass die an der Anode in Lösung tretenden Metalltheile als unlösliche Hydrooxyde oder Salze innerhalb des Bades gefällt werden. Der letztere Theil des Verfahrens erinnert stark an dasjenige von Luckow.

Ueber die auf der Ausstellung zu Paris vorgeführten neuen galvanotechnischen Verfahren und Apparate, über welche Borchers in seinem schon mehrfach erwähnten Berichte Mittheilung gemacht, haben wir in einigen Fällen auch schon in früheren Bänden dieses Jahrbuches zu referiren Gelegenheit gehabt.

Deutsche Patente.

Levy, Vorrichtung zum Aetzen von Metallplatten mit Hülfe eines feinvertheilten Flüssigkeitsstrahls. Nr. 112119.

Weintraud, Verfahren zum Entfetten von Metallflächen. Nr. 112185.

„Columbus“, Elektric.-Gesellsch. m. b. H., Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolyt. Niederschläge auf Eisenplatten oder -blechen. Nr. 112186.

Vereinigte Elektricitäts-A.-G., Verfahren zum Reinigen von Metalloberflächen auf elektrischem Wege. Nr. 112341.

Rieder, Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung. Nr. 113453.

Bronzefarbenwerke, A.-G., vorm. Karl Schlenk, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpulver. Nr. 113496.

„Columbus“, Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H., Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder dergl. Nr. 113870.

Kugel und Steinweg, Anodenträger für galvanische Bäder. Nr. 113871.

Mies, Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. Nr. 113816.

v. Millers Erben und Harz, Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Ver-

goldung, Versilberung oder anderen Metallisirung auf thierischen Membranen. Nr. 114404.

Ryan, Verfahren zum galvanischen Plattiren von Aluminium. Nr. 116319.

Rieder, Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. Nr. 117097.

Englische Patente.

New Process Coating Co., Galvanisirapparat. Nr. 22689 von 1899.

Boissier, Apparat für galvanotechnische Zwecke. Nr. 4415 von 1899.

Bourdillon, galvanische Ueberzüge von Platin, Gold und Silber. Nr. 20237 von 1899.

Eppler, galvanische Mosaikarbeit. Nr. 25594 von 1899.

Marino, Elektrolyt. Nr. 18350 von 1899.

Ott, Herstellung von Metallpulver. Nr. 12242 von 1899.

Cowper-Coles, Herstellung von dünnen Kupferröhren und Blechen durch elektrolytische Fällung. Nr. 16210 von 1899.

Schiele & Boisselot, Verfahren, Guss- und schmiedbares Eisen mit Aluminium zu überziehen. Nr. 1474 von 1900.

Darlay, Herstellung von Ueberzügen von Nickel, Zinn, Zink, Gold und ähnlichen Metallen auf kleinen Gegenständen. Nr. 15383 von 1899.

Mies, Metallüberzüge. Nr. 18518 von 1899.

Mies, Metallüberzüge auf Aluminium. Nr. 17860 von 1899.

Foss (Snyder), Amalgamations- und galvanotechnisches Verfahren. Nr. 18643.

Needham, Verfahren zum Galvanisiren von Eisen. Nr. 17274 von 1899.

Vereinigte Elektricitäts-A.-G. & Klandy, elektrochemische Reinigung metallischer Flächen. Nr. 19785 von 1899.

Round, Verfahren und Apparate für galvanotechnische Zwecke. Nr. 19793 von 1899.

Boissier, galvanotechnischer Apparat. Nr. 15073 von 1900.

Morrison, galvanotechnischer Apparat. Nr. 2159 von 1900.

Amerikanische Patente.

Legate, Metallüberzüge auf Alnminium. Nr. 641709.

Braddock, Apparat für galvanotechnische Arbeiten. Nr. 644575.

Braddock, Galvanisirverf. Nr. 645520.

Buck, Verfahren und Apparat für galvanotechnische Arbeiten. Nr. 645785 und 645786.

Mies, Metallüberzüge auf Aluminium. Nr. 647858.

Potthoff, galvanotechnischer Apparat. Nr. 650051.

Anorganische Verbindungen.

Oxyde.

Sinding-Larsen (Engl. Pat. Nr. 7198 von 1900) will durch Anwendung von Wechselströmen, deren Phasen in der einen Richtung

eine grössere Arbeit leisten wie in der andern, Verbindungen herstellen, deren Gewinnung auf dem elektrolytischen Wege bisher grosse Schwierigkeiten bereitete. Zu diesem Zwecke werden entweder Phasen von ungleicher Dauer oder von ungleicher Stromdichte angewandt. Als Beispiel zieht er die Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd heran, bei welcher die Strommenge zweier entgegengesetzter Phasen sich wie 1:2 verhalten sollen.

	An der einen Elektrode:	An der andern Elektrode:
1. Phase	O	H_2
2. „	$2H_2$	O_2
3. „	O	H_2
4. „	$2H_2$	O_2
Ergebniss . .	$2H_2O + 2H_2$	$2H_2O_2$

Bradley und Jakobs wollen ein nur wenig Bariumsulfid enthaltendes Bariumoxyd in folgender Weise aus Schwerspath erhalten (D. R. P. Nr. 111667 vom 16. Dezember 1898): In einem elektrischen Ofen wird ein inniges Gemenge von 137 Theilen Schwerspath und 7 bis 12 Theilen Kohle erhitzt, so dass die Kohle beginnt, das Bariumsulfat zu Bariumsulfid zu reduziren:



$$4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO.$$

Es bildet sich also anfänglich ein Gemenge von Bariumsulfid und Bariumsulfat.

Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ist die Affinität des Bariums zu Sauerstoff grösser als zu Schwefel, und aus diesem Grunde tritt noch eine zweite Reaktion ein. Es wirkt nämlich das entstandene Bariumsulfid auf den noch unveränderten Schwerspath unter Bildung von Bariumoxyd unter Freiwerden von schwefliger Säure:



$$3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2.$$

Da diese beiden Reaktionen nicht in zwei streng getrennten Phasen, sondern nebeneinander verlaufen, so kann man nicht das ganze angewendete Bariumsulfat in Bariumoxyd überführen, sondern nur etwa 60 %, während der Rest von 40 % in Bariumsulfid verwandelt wird. Es wird nämlich die energische Reaktion des Kohlenstoffes auf den Schwerspath rascher verlaufen als die langsamere Einwirkung des gebildeten Bariumsulfids auf den Schwerspath und demnach durch die erste Reaktion und den hierdurch bedingten raschen Verbrauch von Schwerspath diese zur Bildung von Bariumoxyd erforderliche Komponente der Einwirkung in der zweiten Reaktion entzogen. Es bildet sich so ein grosser Theil (60 %) Barium-

oxyd und ein kleinerer Theil (40 %) Bariumsulfid. Ein verschwindend geringer Theil (1 %) des Schwerspathes bleibt unverändert.

Durch Zusatz von Schwerspath zu den Reaktionsprodukten in einer etwas vorgeschrittenen Phase der Reaktion lässt sich thatsächlich das prozentuale Verhältniss von Bariumoxyd zum Bariumsulfid zu Gunsten des ersteren etwas verschieben.

Durch Behandeln des Reaktionsgemenges mit heissem Wasser oder überhitztem Wasserdampf wird das Gemenge in Bariumhydroxyd übergeführt und letzteres durch Krystallisation aus geeignet konzentrirter Lösung gewonnen.

Verfahren, welche eine Reduktion von Sulfaten der Erdalkalien unter Anwendung von Elektricität als Heizquelle bezwecken, sind bereits bekannt, z. B. aus der Patentschrift 89959.

Dort wird Bariumsulfat mit einem grossen Ueberschuss von Kohle im elektrischen Lichtbogen erhitzt; das durch Reduktion entstehende Bariumsulfid wird durch überschüssige Kohle zerlegt unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Bariumcarbid. Das Endprodukt dieses Verfahrens ist also Bariumcarbid.

Ferner beschreibt Moissan (Der elektrische Ofen 1897, S. 272 und 273) ein Verfahren, wonach 1 Molekül Bariumsulfat mit 4 Atomen Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhitzt wird. Das Endprodukt dieser Reaktion ist ein geschmolzener krystallinischer Körper, der beim Benetzen mit verdünnten Säuren heftig Acetylen und Schwefelwasserstoff entwickelt. Der entstehende feste Körper besteht also aus einem Gemenge von Bariumsulfid und Bariumcarbid. Moissan giebt ferner an, dass beim Weitererhitzen des entstehenden Gemenges schliesslich nur das Carbid erhalten bleibt, da lediglich diese Verbindung bei der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens beständig ist.

Von diesen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende charakteristisch dadurch, dass bei ihm eine weit geringere Kohlenmenge als bei jenen zur Anwendung gelangt (etwa $^1/_{19}$ des schwefelsauren Baryts), wodurch ein ganz anderes Endprodukt (ein Gemenge von viel Bariumoxyd neben wenig Bariumsulfid) entsteht.

Durch Erhitzen von Bauxit in einem elektrischen Ofen (Fig. 112 und 113), in dessen oberen Theile Entwässerung eintritt, während in dem unteren Theile auf einem unter der Lichtbogenzone durch eine Reihe von Elektroden angeordneten Herde vollständige Schmelzung eintritt, will Mills ein hartes Schleif- und Polirmaterial, also künstlichen Korund herstellen. Mit Rücksicht darauf, dass das erhaltene Produkt einen geringen Marktwerth besitzt und ein gleiches

Produkt bei dem Verfahren von Goldschmidt als Nebenprodukt erhalten wird, erscheint uns das Verfahren von Mills ziemlich aussichtslos zu sein.

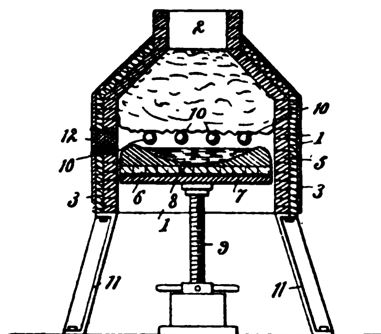


Fig. 112.

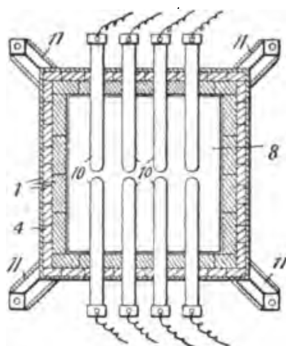


Fig. 113.

Street's Verfahren zur Herstellung von Chromoxyd (D. R. P. Nr. 109824 vom 11. Juni 1899) ist sowohl an sich wie auch dadurch beachtenswerth, dass bei dieser Methode neben dem Chromoxyde auch das Alkali der Chromate als Hydrat gewonnen werden kann. Bei der alten Darstellungsmethode, Reduktion der Chromate durch Schwefel, geht das Alkali in werthloses Sulfat über. Die Entstehung von Chromoxyd bei der Elektrolyse von Chromaten ist zwar schon beobachtet worden, doch wenn man z. B. eine Alkalichromatlösung in der Kälte vermittelst Platinelektroden elektrolysirt, so erhält man trotz ziemlich erheblichen Energieaufwandes nur sehr geringe Ausbeuten an Oxyd. Auch durch Erhöhung der Temperatur bis auf 70 oder 80° C. wird die Ausbeute nur gering erhöht.

Ersetzt man gemäss der vorliegenden Erfindung die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode und erhält den Elektrolyten auf einer Temperatur zwischen 70 und 80° C., so tritt sofort Bildung von Chromoxyd ein, welches im Elektrolyten suspendirt bleibt. Z. B. eine wässerige, zehn (gewichts-) prozentige Chromatlösung wird unter Zuführung einer 70 bis 80° C. entsprechenden Wärme, am zweckmässigsten ohne Anwendung eines Diaphragmas, elektrolysirt: Spannung 4 Volt; Stromdichte auf der Quecksilberkathode 5 Amp. pro Quadratdecimeter, auf Platinanode 400 Amp. pro Quadratdecimeter. Der elektrolytische Vorgang lässt Natriumamalgam entstehen, welches die Chromsäure energisch zu Chromoxyd reduzirt, das sich bei der Temperatur der Flüssigkeit (70 bis 80° C., vermehrt durch die bei der Oxydation des Natriums frei werdenden Kalorien) nicht in die gebildete Natronlauge zurückzulösen vermag. Die an sich sehr rasch

und gut verlaufende Reaktion wird noch gefördert durch die Bewegung, welche im Elektrolyten einerseits durch die Wärme, andererseits die am Quecksilber sich entbindenden Gasbläschen hervorgerufen wird.

Aus einer Natriumchromatlösung kann man durch Anwendung der verbesserten Arbeitsbedingungen den Chromgehalt quantitativ als Chromoxyd ausscheiden. Die Erschöpfung des Bades ist absolut: die anfänglich gelbe Färbung des Elektrolyten bleicht allmählich bis zur Farblosigkeit, und besteht dann die Flüssigkeit ausschliesslich aus Natronlauge, deren Konzentration derjenigen der anfänglichen Chromatlösung entspricht.

Das gleiche Ergebniss wird beim Ersatz des Chromates durch Bichromat erhalten.

Führt man die Elektrolyse mit Chromat aus, so kann man dem Bade im Maasse der Ausscheidung von Oxyd Bichromat zuführen, welches sich unter Chromirung einer entsprechenden Alkalimenge zu Chromat reduzirt. Diese Bichromatzufuhr findet ihre Grenze nur in der Konzentration, in welcher man die Alkalilauge verwerthen will.

Man kann das Bichromat auch durch eine Batterie von Elektrolysatoren cirkuliren lassen, derart, dass sie an einem Ende ein-, am anderen Ende austritt. Die Cirkulationsgeschwindigkeit, sowie die anfängliche Konzentration des Bichromatstromes bestimmen sich nach der Anzahl der die Batterie zusammensetzenden Elektrolysatoren so, dass der letzte eine farblose Lauge austreten lässt.

Die Trennung des Chromoxydes von der Alkalilauge wird bewirkt durch Setzenlassen und Dekantiren oder auf andere geeignete Weise.

Auch die Platinanode kann durch eine Quecksilberanode ersetzt werden. In diesem Falle bildet sich auf der letzteren unlösliches Quecksilberchromat, welches sich durch blosse Stromumkehrung in Quecksilber und Chromoxyd zerlegen lässt.

Gleichgültig, welches Material man als Anode zur Anwendung bringt, die Erhöhung der Ausbeute wird ausschliesslich durch die Anwendung von Quecksilber als Kathode erreicht, und bildet die Anwendung der Quecksilberkathode den wesentlichen Punkt der Erfindung.

Sulfide.

Bei seinen Studien über das Verhalten von Molybdänglanz bei den im elektrischen Ofen erhältlichen Temperaturen erhielt Guichard eine aus Molybdänmetall und nadelförmigen Krystallen eines Sulfides bestehende Masse, welch letzteres der Zusammensetzung Mo_2S_3

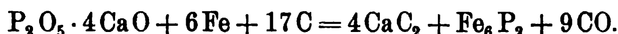
entsprach. Das Metall liess sich leicht von dem Sulfid trennen, da es sich in verdünntem Königswasser löste, dem das Sulfid widerstand. Es entspricht dem Molybdänsesquioxyd Mo_2O_3. Schwefeldampf setzt das Sesquisulfid in der Rothgluth wieder zu Molybdänglanz um, so dass also bei einer gewissen Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Sesquisulfid, Sulfid und Schwefel besteht. Bei längerer Einwirkung (über fünf Minuten) des elektrischen Stromes wird es zu Metall reduzirt und bei Anwesenheit von Kohle schliesslich in Carbid Mo_2C verwandelt.

Nitride.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium mit Oxyden der seltenen Erdmetalle bei Gegenwart von Stickstoff fand Matignon (Comptes rendus 1900. **131**. 837—839), dass sich letzterer mit Thorium, Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium leicht zu Nitriden vereinigt, während Argon auf dieselben nicht wirkt. Moissan hat die gleiche Beobachtung bei Praseodym gemacht und veröffentlicht (Ueber die Existenz von Neodym- und Praseodymnitrid, ib. **131**. S. 864). Die Nitride entstanden durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die Carbide. — In einer späteren Notiz: Vereinigung von Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden, erhielt Matignon auf ähnlichem Wege auch Hydride der Metalle Neodym, Praseodym und Samarium. Dass Thorium, Cer und Lanthan Wasserstoff absorbiren, war bereits bekannt. Ib. **131**. 891—892 (1900).

Phosphide.

Wieczorek (D. R. P. Nr. 111639 vom 2. Febr. 1898) hat gefunden, dass, wenn man Phosphate, z. B. Thomasschlacke, so mit eisenhaltigen Zuschlägen gattirt, dass bei der Reduktion des Gemisches ein Phosphin der Zusammensetzung Fe_6P_2 entstehen kann, der Phosphor nicht fortdestillirt. Die Reaktion verläuft für Eisenphosphin nach folgender Gleichung, welche für den Hauptbestandtheil der Thomasschlacke, Tetracalciumphosphat, gewählt ist:



$$P_2O_5 \cdot 4CaO + 6Fe + 17C = 4CaC_2 + Fe_6P_2 + 9CO.$$

Ebenso entsteht Metallphosphin, wenn statt des Metalles die Oxyde des mit Phosphor zu verbindenden Metalles im Bade zugegen sind, was sich für Fe_2O_3, statt Fe im vorigen Beispiel, durch folgende Gleichung erklären lässt:



$$P_2O_5 \cdot 4CaO + 3Fe_2O_3 + 26C = 4CaC_2 + Fe_6P_2 + 18CO.$$

Phosphine mit verschiedener prozentualer Zusammensetzung lassen sich dadurch herstellen, dass man den Gehalt an Metall (Fe, Mn)

im Verhältniss zu demjenigen an Phosphor im Bade ändert, was erforderlichenfalls durch entsprechende Zuschläge an Metall oder Metalloxyden geschieht.

Das Eisenphosphin ist insbesondere für den Thomasstahlprozess verwendbar, indem durch den Zusatz desselben phosphorarmes Roheisen konvertirfähig gemacht werden kann.

Vielfach erhält man bei der Reduktion von Phosphaten durch Kohle Gemische von Metallen, Metallphosphiden, auch Metallcarbiden, die sich nur schwierig trennen lassen. Maronneau (**130**. 656—658) gelang es durch Reduktion von Kupferphosphat ein Phosphid darzustellen, das bei der Siedehitze des Kupfers noch stabil ist. Dieses setzt sich nun mit anderen Metallen zu den betr. Metallphosphiden um. — Eisenphosphid, Fe_2P, entsteht bei der Einwirkung von 100 Theilen Kupferphosphid auf Eisenfeilspäne im elektrischen Ofen (900 Ampere, 45 Volt, 4 Minuten) als gut geschmolzene harte Masse mit krystallinischem Bruch. Konzentrirte heisse Salpetersäure löst das Kupferphosphid heraus, und es hinterbleiben weisslichgraue Nadeln Fe_2P von der Dichte 6,57, unlöslich in allen Säuren, ausser einem Gemisch von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure. Nickelphosphid (Ni_2P) hat gleiche Darstellungsweise und Eigenschaften (Dichte 6,3). Kobaltphosphid (Co_2P) gleicherweise dargestellt (Dichte 6,4), löst sich in konzentrirter Salpetersäure, muss also von dem Kupferphosphid durch verdünnte Salpetersäure getrennt werden. Chromphosphid. Beim Lösen des Tiegelinhaltes in konzentrirter Salpetersäure bleibt ein Rückstand der Formel CrP, mit der Dichte 5,71. Sonstige Eigenschaften gleich denen des Eisenphosphids.

Carbide.

Siliciumcarbid.

In der Arbeitsweise selbst sind während des Jahres 1900 keinerlei Neuerungen zu verzeichnen gewesen. Es haben sich hauptsächlich drei Fabriken entwickelt, unter denen die älteste „The Carborundum Company, Niagara Falls“ von einer Produktion von

104	Tonnen	im	Jahre	1895,	
539	„	„	„	1896,	
564	„	„	„	1897	und
723	„	„	„	1898	auf über
1000	„	„	„	1899	

gekommen ist. Sie entnimmt der Niagara Falls Power Company vorläufig etwa 1100 elektrische P. S.

Ueber die Leistungen der ungarischen Carborundum Company zu Benatek (Bureau Wien I, Riemergasse 10) kommen fast gar keine Nachrichten in die Oeffentlichkeit.

Die französische Compagnie Internationale de Carborundum verfügt über eine Wasserkraft von 1250 P.S. bei La Bathie in Savoyen.

Calciumcarbid.

Mit der Ueberwindung der Versuchsperiode und der fortschreitenden Entwicklung der grösseren Carbidwerke zu ruhigeren Betrieben vermindern sich die ohnehin zum grossen Theile unmöglichen Verbesserungsvorschläge optimistischer Erfinder.

Zu den praktisch werthlosen Erfindungen gehört unter anderen diejenige vom Macé (D. R. P. Nr. 112988 vom 7. Mai 1899), welche in der von ihm beschriebenen Weise überhaupt nicht ausführbar ist.

Trost (D. R. P. Nr. 110442) glaubt einen Theil der bisher bei der Carbidfabrikation verlorenen Wärme dadurch besser ausnutzen zu können, dass er die umzusetzenden Materialien, also Kalk und Kohle, in schichtenweiser Lagerung zu Elektroden vereinigt. In prismatischen Körpern liegen die Schichten von Kalk und Kohle parallel, in cylindrischen Kohlen konzentrisch. Irgend welche Angaben wie gross die Ersparnisse gegenüber den Kosten der Herstellung derartiger Elektroden sind, fehlen in der Patentschrift.

Nach einem Verfahren von Leede zur Herstellung von Calciumcarbid (D. R. P. Nr. 113674 vom 5. Januar 1898) soll der zur Carbidgewinnung erforderliche Kalk oder Kalkstein mit Kohlewasserstoffen, wie Pech, Asphalt und dergleichen gemischt, briquettirt und verkokt werden, um im elektrischen Ofen auf Carbid verschmolzen zu werden.

Beachtenswerth ist ein Verfahren von Rathenau, um aus siliciumhaltigen Rohmaterialien reines Calcium-Carbid herzustellen; er empfiehlt zu diesem Zwecke (engl. Pat. 6038 von 1900) der Beschickung soviel Eisen oder eisenhaltige Stoffe zuzuschlagen, dass sämmtliches Silicium von Eisen aufgenommen werden kann. Das Verhältniss muss daher so gewählt werden, dass ein Silicid von höchstens 20 bis 25% Silicium entsteht. Das neben Calcium-Carbid sich bildende Ferrosilicium sammelt sich unterhalb des Carbides. An Stelle von Eisen oder Eisenoxyd kann auch Kupfer, Messing, Bronze, Kupferoxyd, Mangan, Manganoxyd, Chromoxyd oder dergleichen zugeschlagen werden.

Ueber die Ausbeuten an Calciumcarbid stellt Kershaw in einem Berichte an den Elektrician (London) 1900 Band 46, S. 164 und 245

eine Liste von Angaben zusammen, nach denen für die Herstellung von 1 kg Carbid zwischen 3,576 und 5,960 Kilowattstunden verbraucht sein sollen. Die Autoren, welchen er diese Angaben entlehnt, haben jedoch nicht alle die angegebenen Zahlen durch eigene Experimente ermittelt; sie sind vielmehr lediglich als Referenten aufgetreten. Die zuverlässigsten, durch den Grossbetrieb wirklich bestätigten Angaben weichen auch heute nur wenig von denjenigen ab, welche im Jahre 1895 schon durch Borchers in der 2. Auflage seiner Elektrometallurgie gegeben wurde und welche den Kraftverbrauch auf 1 kg Carbid berechnet zu 4,01 bis 4,30 Kilowattstunden bezifferten.

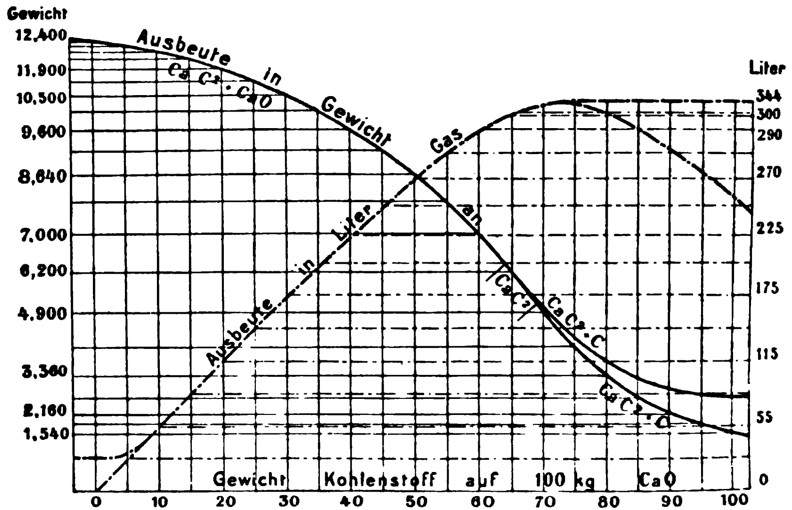


Fig. 114.

Eine sehr interessante Studie über die Beziehungen zwischen der Ausbeute an Calciumcarbid und Acetylen aus letzterm bei verschiedenen Fabrikationsbedingungen wurde von Keller, Mitglied der Firma Compagnie Electro-Thermique Keller, Leleux & Cie. zu Paris, dem 3. internationalen Acetylencongresse zu Paris (1900) vorgelegt: Die Stromstärke der in den Anlagen zu Meran und Mailand beobachteten Oefen belief sich durchschnittlich auf 7500 Ampère bei 30 Volt Spannung. In der beistehenden Fig. 114 nun sind links die Gewichtsmengen Carbid per 24 Stunden-Kilowatt angegeben, rechts die Ausbeute eines kg des entsprechenden Schmelzproduktes in Litern Acetylen von 760 mm Druck und 15° C. Die Beschickung selbst bestand aus Kalk, von welchem pro 100 Kilo die auf der Horizontallinie angegebenen Gewichtsmengen Kohle zugesetzt war. Eine Prüfung der Tabelle zeigt uns also, dass mit einer Mischung

von 100 kg Kalk und 65 kg Kohle eine Ausbeute von 6,2 kg Calciumcarbid per Kilowatttag mit einer Acetylenentwicklung von 300 l erhalten wurde, während mit einem Gemisch von 100 kg Kalk und 60 kg Kohle eine Ausbeute von 7,0 kg Carbid bei gleichem Kraftaufwande mit einer Acetylenentwicklung von 290 l per kg Carbid erhalten würde. Unter diesen beiden günstigsten Ergebnissen würde es für die Carbidfabriken natürlich am vortheilhaftesten sein, wenn man sich im Handel mit einer Acetylenausbeute von 290 l per kg Carbid begnügen wollte. Es liesse sich dann die elektrische Energie am vortheilhaftesten ausnutzen.

Die Gründung von Gesellschaften und der Bau von Fabriken für die Calciumcarbidgewinnung hat gegen Ende des abgeschlossenen Jahrhunderts ganz bedeutende Dimensionen angenommen, so dass die Entwicklung derjenigen Industrien, von denen die weitere Verwendung des Calciumcarbides erwartet wird, mit der Carbidproduktion nicht Schritt halten konnte. Die bald eintretenden Stauungen auf dem Carbidmarkte kamen übrigens durchaus nicht überraschend; sie waren klar vorauszusehen und haben daher auch keine grosse Beunruhigung verursacht.

Indem wir versuchen wollen, in Folgendem einen kurzen Ueberblick über die am Schlusse des 19. Jahrhunderts bestehenden und in Bau befindlichen Carbidfabriken zu geben, möchten wir gleich von vornhinein darauf hinweisen, dass in den meisten Werken die denselben zur Verfügung stehenden Kräfte, wie sie unten angegeben werden, noch nicht vollständig ausgebaut sind, und auch, soweit sie ausgebaut sind, nicht ausschliesslich für die Carbidfabrikation benutzt werden. Die besser geleiteten Gesellschaften haben von vornhinein darauf Bedacht genommen, zu Zeiten ungünstiger Geschäftsverhältnisse andere Fabrikationen betreiben zu können.

Deutschland. — Die Aluminium-Industrie-A.-G. zu Rheinfelden. — Wasserkraft von 5040 PS., theils für Aluminium, theils für Carbid bestimmt. — Ofensystem: Héroult. — Zerkleinerungsanlagen: Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Dynamos: Oerlikon, Zürich.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron zu Rheinfelden. — Wasserkraft von 3400 PS. — Ofensystem: Rathenau und Suther. — Zerkleinerungsanlagen: Fried. Krupp Grusonwerk Magdeburg-Buckau.

A.-G. für Holzindustrie, Lechbruck.

Portlandcementwerke, Lauffen a. N.

Schilling & Gutzeit, Guttstadt.

Ruhrwerke, A.-G. für Carbidfabrikation, Arnsberg i. W. — Wasserkraft von 1000 PS.

Continentale Hochofengas-Gesellschaft, Dortmund. — Gichtgas-Kraftanlage von 1500 bis 2000 PS.

Kunheim & Co., Grube Ilse, Niederlausitz.

Zur Verhütung der durch eine ungezügelte Konkurrenz der jungen Industrie erwachsenden Schädigungen hat sich am 30. Nov. 1900 eine Verkaufsvereinigung der deutschen, schweizerischen, österreichischen, schwedischen und norwegischen Carbidfabriken gebildet, und die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt wurde als alleinige Verkaufsstelle bestimmt. Die Vereinigung bezweckt in erster Linie, die verlustbringenden und schwankenden Verkaufspreise wieder zu heben und zu befestigen, doch seien auch Maassnahmen getroffen, um Preistreibereien in früherer Weise vorzubeugen.

England. — Acetylene Illuminating Company, London. — Wasserkräfte: 2000 PS. zu Foyers, Schottland und 4500 PS. in North-Wales. — Ofensystem: Héroult. — Zerkleinerungsanlagen: Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau.

Ashton Frost & Company, Blackburn. — Wasserkraft von 200 PS. zu Ingleton.

Creadly & Heath, Birmingham. — Dampfkraft von 400 PS

Frankreich. — Charles Bertolus zu St. Etienne, Loire. — Wasserkraft von 2400 PS. zu Betlegarde, Ain. — Eigenes Ofensystem mit Mehrphasenstrom-Erhitzung, beschrieben in diesem Jahrbuche 1897. 4. 262.

Die Compagnie Electro-Métallurgique des Procédés Gin & Leleux hat sich am Schlusse des Jahres 1900 in die Compagnie Electro-Thermique Keller, Leleux & Cie., Paris umgewandelt. Sie beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Bau von Neuanlagen für Rechnung der Fabrikanten. — Auf die Ofenkonstruktionen der Gesellschaft sei noch besonders verwiesen (vergl. Abschnitt „Apparate für die elektrochemische Technik: elektrothermische Vorrichtungen). — Unter anderen in dieser Liste noch besonders aufgeführten Werken hat die Gesellschaft Carbidfabriken in St. Felix, Savoyen, mit 1400 PS., in Kerrousse bei Hennebout, Dept. Morbihan mit 500 PS. und Villelongue, Hochpyrenäen mit 4300 PS. gebaut bezw. in Bau.

Compagnie Française des Carbures de Calcium zu Séchilienne (Isère). — Verfügbare Wasserkraft 6700 PS. aus dem Romanche-Flusse; davon bis jetzt ausgebaut 1200 PS. — Früher mit Puteaux-Oefen arbeitend, welche sich nicht bewährt haben; über jetziges Ofensystem fehlen Nachrichten.

Compagnie Générale d'Electro-Chimie, Paris. Wasserkräfte im Doron-Thale oberhalb Brides-les-Bains, Savoyen, von denen eine, etwa 4000 PS. bis Bozel geführt ist. — Unter Leitung von de Korda nach dem System der elektrochemischen Werke Bitterfeld (Rathenau) arbeitend. — Turbinenanlage von Escher, Wyss & Cie., Zürich. — Elektrische Einrichtungen: Elektrochemische Werke, Bitterfeld.

Compagnie des Salins du Midi, Société Garonna. — Kleine Wasserkraft von 300 PS. bei Salies du Salat sur le Salat.

Corbin & Cie. zu Chedde (Savoyen) und Lancey (Isère). — Wasserkräfte zu Chedde in Hochsavoyen aus dem Arveflusse 12000 PS., seit 1896 in Betrieb, und bei Lancey in der Isère. Von der Wasserkraft bei Chedde werden 1500 bis 2000 PS. für Carbid verbraucht. — Verfahren Bullier. — Ofensystem Héroult. — Die maschinellen Einrichtungen sind von der Elsässer Maschinenbaugesellschaft zu Belfort, von Oerlikon, Zürich und von Schneider & Cie. in Creusot geliefert.

Société de l'Acetylène. — Wasserkraft von 2300 bis 3000 PS. bei St. Béron. — Einrichtungen von der Compagnie Electro-Thermique Keller, Leleux & Cie., Paris.

Société des Carbures Métalliques, Paris. — Wasserkräfte bei Nôtre Dame de Briançou: ausgebaut 10500 PS.; ausserdem verfügbar 3500 PS. — Unter Leitung und nach dem Verfahren von Bullier arbeitend. — Oefen: System Héroult. — Turbinen von Duvillard & Cie. in Lausanne und von Picard & Pictet in Genf. — Elektrische Einrichtungen von Brown, Boweri & Cie. in Baden (Schweiz).

Société d'Electrochimie, Paris. — Wasserkräfte: 4500 PS. bei St. Michel de Maurienne, Savoyen und 3000 PS. bei Vallorbes (Schweiz); zum Theil zur Chloratfabrikation bestimmt, sind die Werke auch für Calciumcarbid und andere Schmelzprodukte eingerichtet. — Carbid wird nach Bullier mit Oefen System Héroult fabrizirt.

Société Electro-Chimique du Giffre zu Annecy, Hoch-Savoyen. — Wasserkräfte an der Giffre-Brücke zwischen St. Jeory und Marignier und bei Bellegarde, sechs Monate lang 8400 PS., bei sehr anhaltendem trockenen Wetter aber nicht unter 5300 PS.

Société Electro-Métallurgique Francaise, La Praz. — Ausser zwei kleineren Wasserkräften zu Froges, Isère, von 600 PS. und zu Serres, H[tes] Alpes, von 640 PS., eine bedeutende Kraft bei La Praz, Savoyen, von 13000 PS.; noch nicht ausgebaut etwa 15000 PS. (Les Sordrettes). — Der grösste Theil der Kraft wird für Aluminiumfabrikation verbraucht. — Ofen System Héroult. —

Turbinen von Escher, Wyss & Cie., Zürich, Preninger & Neitet, St. Etienne. — Dynamos: System Thury, erbaut bei Schneider & Cie., Creusot.

Société des Forces Motrieces du Haut-Gresivandan. — Wasserkraft des Cernonflusses bei Chapareillan, Isère, von 800 PS. — Anfangs mit Puteaux-Oefen arbeitend.

Société Hydro-Electrique des Pyrenées. — Wasserkraft der Ariège bei Le Castelet, Ariège, von 2500 PS. — Verfahren Bullier.

Von sonstigen Werken, über welche speziellere Angaben fehlen, seien noch erwähnt:

Gayral's Carbidwerk zu Albas am Lotflusse mit 450 PS.; die Carbidfabriken der Gesellschaft Omnium Lyonnais zu Arudy sur le Gave d'Ossau in den niederen Pyrenäen mit 2000 PS., der Firma Rochette Frères zu Epierre, Savoyen am Fourneauxstrome mit 1200 PS., der Société de Carbure zu La Bastide de Levis am Tarn mit 350 PS. und der Société Usines Electro-Chimiques zu Crampagna am Ariegefluss mit 600 PS.

La Volta, Société Lyonnaise de l'Industrie Electro-Chimique, Lyon. — Wasserkraft aus dem St. Marcel-Falle bei Montier, Savoyen, etwa 17000 PS. (= 11000 elektr. PS.), zum grössten Theile für die Aetznatron-Fabrikation bestimmt. Eine zweite Wasserkraft oberhalb St. Marcel, der Viletta-Fall, ist noch nicht ausgebaut; sie wird auf 8000 PS. berechnet.

Trotz der augenblicklich nicht eben ermuthigenden Aussichten der Carbidindustrie sollen zwei weitere grössere Werke, und zwar eins bei St. Leger am Arcflusse mit 4000 PS. von einem belgischen Consortium, ein anderes von einer Papierfabrik in Rioupéroux bei Grenoble auch mit 4000 PS. projektirt sein. Ueber den Umfang der von einer neuen Gesellschaft, der Société Electro-Chimique du Jura zu Lons-le-Saulnier, geplanten Anlage fehlen noch nähere Daten.

Italien. — F. Giorgi errichtete die erste grössere Carbidfabrik bei San Marcello in Oberitalien. — Wasserkraft etwa 8000 PS. aus dem Dora Baltea. — Elektrische Einrichtung von der Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich.

Societa Italiana del Forni Elettrici. — Wasserkräfte bei Narni und Foligno. — Ueber die Grösse der ersteren fehlen nähere Nachrichten; letztere wird auf rund 1000 PS. beziffert.

Societa Italiana del Carburo di Calcio. — Wasserkraft bei Terni; vorläufig 7000 PS. ausgebaut; verfügbar etwa 27000 PS. — Zerkleinerungsanlagen von Fried. Krupp, Grusonwerk Magdeburg-Buckau. — Ofensystem Héroult.

Carlo Mongini erbaute Ende 1897 eine kleine Carbidfabrik bei Poggio Misteto im Distrikt Rieti. — Verfügbare Wasserkraft 750 PS.; der Betrieb begann 1898 mit 150 PS. — Turbinen von P. Veraci, Florenz. — Dynamos von der Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich; Ofensystem Siemens & Halske, Berlin. — Zerkleinerungsanlagen C. T. Speyerer, Berlin.

Societa Anonyma Veneziana di Elettrochimica. — Diese italienische Gesellschaft hat ihre Carbidfabrik in Paternion in Kärnthen gebaut. — Vorläufig ausgebaute Wasserkraft von 600 PS. — Ofensystem Regnoli und Lori.

Societa Pimontese del carburo di calcio errichtet eine Carbidfabrik in Val d'Aosta. — Nähere Nachrichten über Grösse der verfügbaren Kraft, sowie das zu benutzende Ofensystem fehlen.

Norwegen. — Die Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. ist jetzt alleinige Besitzerin des Hafslund Carbidvaerk. — Verfügbare Wasserkraft 27750 PS. aus dem Sarpsfos, wovon für Carbid vorläufig 7200 PS. bestimmt sind. — Turbinen, System Jonval von J. J. Rieter & Co. in Winterthur (Schweiz). — Dynamos von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. — Oefen von derselben Gesellschaft.

Borregaards Carbidvaerk, der Kellner Partington Paper Pulp Co. gehörig. — Verfügbare Wasserkraft 10000 PS., ebenfalls dem Sarpsfos entnommen; vorläufig für Carbid bestimmt 3000 PS. — Elektrische Einrichtung von Brown, Boveri & Co.

A.-G. Carbidindustrie zu Sarpsborg. — Verfügbare Wasserkraft 1500 PS. aus dem Sarpsfos. — Zerkleinerungsanlagen Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Ofensystem Rathenau.

Meraker Carbidvaerk bei Drontheim. — Ueber die Grösse der verfügbaren Kraft und den Umfang der bereits fertig gestellten Fabrik fehlen nähere Nachrichten.

Die Norwegische Carbidfabrik will eine nördlich von Christiania belegene Wasserkraft von 10000 PS. nutzbar machen. Nähere Angaben über die Gesellschaft und ihre Anlagen fehlen noch.

In der Umgebung von Arandal, wo Wasserkräfte von etwa 20000 PS. verfügbar sind, ist ein Carbidwerk im Bau, welches vorläufig 4000 PS. ausnutzen will.

Oesterreich. — Acetylen-A.-G. Wien. — Verfügbare Wasserkraft 7000 PS. bei Meran, Tyrol, vorläufig ausgebaut 2500 PS. — Elektrische Einrichtung von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. — Ofensystem der Société Electro-Thermique Keller, Leleux & Co. Paris.

Allgemeine Carbid- und Acetylen-Gesellschaft Berlin. — Wasserkraft des Brennerwerkes zu Matrei Tyrol, vorläufig für 6000 PS. ausgebaut. — Wasserkraftanlagen von Oskar von Miller. — Elektrische Einrichtungen von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft Berlin. — Ofensystem Rathenau.

Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen. — Wasserkraft zu Lend bei Gastein von 7500 PS. — Wasserwerk entworfen von Intze, Aachen. — Turbinen von Escher, Wyss & Co. Zürich. — Elektrische Einrichtung Oerlikon, Zürich. — Ofensystem Héroult.

Bosnische Elektricitäts-A.-G. Jajce. — Wasserkraft von 8632 PS. aus der Pliva, welche sich oberhalb Jajce seeartig erweitert. — Turbinen von Ganz & Co., Budapest. — Elektrische Einrichtung einschliesslich Ofensystem von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Krasper in Lobkowitz an der Elbe, kleine Carbidfabrik von 400 PS. — Elektrische Einrichtung und Ofensystem von Siemens & Halske, Wien.

Am Kerkaflusse in der Nähe des gleichnamigen Ortes ist ein Carbidwerk von 2000 PS. gebaut worden. Nähere Angaben darüber fehlen.

Societa Anonyma Veneziana di Elettrochimica besitzt eine Wasserkraft bei Paternion in Kärnthen, welche vorläufig auf 600 PS. ausgebaut ist. — Ofensystem Regnoli und Lori.

A. von Supak, Sebenico. Carbidfabrik, über welche alle näheren Angaben fehlen.

Ferner sind im Bau bezw. projektirt:

An der Grenze von Bulgarien und Transsilvanien. Anlagen an zwei Wasserfällen von 5000 und 7000 PS.; eine Wasserkraft der Cetina bei Almissa in Dalmatien, wo bis zu 50000 PS. nutzbar gemacht werden können, während ein zweiter Fall desselben Flusses bei Krajelvac noch 6000 PS. liefern kann.

Russland. — A.-G. „Elektricität“, Warschau hat die erste Carbidfabrik in Russland errichtet. Die Fabrik selbst liegt in Zomskowice. — Verfügbare Dampfkraft von 1500 PS. — Ofensystem Rathenau.

Hämekosky Aktiebolag in Wiborg, Finnland. — Wasserkraft, verfügbar 6000 PS., vorläufig ausgebaut 2000 PS. — Elektrische Einrichtungen (Wechselstrommaschinen) von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. — Zerkleinerungsanlagen von C. T. Speyerer & Co., Berlin. — Ofensystem: Anfangs Oefen der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, Frankfurt neben Konstruktionen

von L. Krohn. — Gesammtentwürfe für die Wasserbauten vom Ingenieur Norell für die Fabrik von den Ingenieuren Cedercreutz und Krohn.

Ferner wird berichtet, dass ein Carbidwerk in Orel an der Oka oder Sossna und ein anderes Carbidwerk im Donezbecken errichtet werden sollen. Letzteres wird mit Kohle, also Dampfkraft betrieben werden.

Schweden. — A.-G. De Lavals Elektrica Smält Ugen, Trollhätten. — Die hier verfügbaren Wasserkräfte gehören zu den bedeutendsten der Erde. Verfügbar sind etwa 50000 PS., wovon 25000 PS. grösstentheils ausgebaut sind. — Zerkleinerungswerk Fried. Krupp, Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Ofensystem de Laval.

Oerebro Elektriska Actiebolag zu Laxa. — Verfügbare Wasserkraft 6000 PS. — Zerkleinerungsanlagen C. T. Speyerer & Co., Berlin.

Superphosphat-A.-G., Mansboe. — Verfügbare Wasserkraft 4000 PS., zum Theil für Chloratfabrikation ausgenutzt. — Ofensystem: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt.

Zwei weitere Carbidfabriken existieren nach Berichten von Carlson (Z. f. Elektrochemie 1900, 6, 471) in Alby und in Kortfors. Erstere arbeitet mit Oefen, System Petersson, letztere mit Oefen der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt.

Schweiz. — A.-G. Elektricitätswerke Wynau. — Verfügbare Wasserkraft 1500 PS. — Elektrische Anlagen, einschliesslich Oefen: Siemens & Halske, Berlin. — Zerkleinerungsanlagen Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Ein zweites Werk dieser Gesellschaft zu Langenthal mit etwa 2000 PS. ist im Juni 1900 niedergebrannt.

Aluminium-Industrie A.-G., Neuhausen. — Verfügbare Wasserkraft 4500 PS., meist für Aluminiumfabrikation ausgenutzt. — Wasserkraftanlagen Escher, Wyss & Co. — Elektrische Anlagen Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich. — Zerkleinerungsanlagen Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Ofensystem Héroult.

Carbidfabrik Nidau. — Verfügbare Wasserkraft 5500 PS. — Elektrische Anlagen Brown, Boveri & Co., Baden-(Schweiz). — Zerkleinerungsanlagen C. T. Speyerer & Co., Berlin.

Elektricitätswerk Klosters. — Verfügbare Wasserkraft 1000 PS. Weitere Nachrichten darüber fehlen.

Elektricitätswerk Lonza bei Gampel. — Verfügbare Wasserkraft 7500 PS. — Elektrische Anlagen einschliesslich Ofen von der

Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. — Zerkleinerungsanlagen Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau.

Elektrochemische Fabrik Gurtnellen in Uri. — Verfügbare Wasserkraft 7000 PS. — Elektrische Anlagen Brown, Boveri & Co., Baden-(Schweiz). — Zerkleinerungsanlagen C.T.Speyerer & Co., Berlin.

Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie. — Wasserkraft bei Luterbach (Solothurn) von 750 PS. und bei Thusis in Graubünden von 6000 PS. — Transformatoren Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich. — Sonstige elektrische Anlagen von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. — Zerkleinerungsanlagen Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau.

Société d'Elektrochimie, Usine du Day. Vallorbes (vergl. Frankreich).

Société Genevoise d'Electricité et des produits chimiques, Vernier bei Genf. — Verfügbare Wasserkraft 2000 PS. Sonstige Nachrichten fehlen.

P. & H. Spoerry in Flums, St. Gallen. — Verfügbare Wasserkraft 4 bis 5000 PS. — Elektrische Anlagen Brown, Boveri & Co., Baden-(Schweiz). — Zerkleinerungsanlagen C. T. Speyerer & Co., Berlin.

Walliser Industrie-Gesellschaft, Zürich. — Verfügbare Wasserkraft von 3500 PS. bei Vernayaz. — Elektrische Einrichtung von der Maschinenfabrik Oerlikon. — Zerkleinerungsanlage Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. Der Betrieb ist seit Juni 1900 eingestellt; die Fabrik steht zum Verkauf.

Spanien. — Société Espagnole des Carbures Métalliques, Barcelona. — Verfügbare Wasserkraft 4500 PS. zu Berga in Catalonien. — Elektrische Einrichtungen von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. — Zerkleinerungsanlagen von Fried. Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. — Verfahren Bullier. — Ofensystem Héroult.

Zwei weitere Fabriken zu San Andres de la Barca mit 1300 PS. und zu Esparraguera mit 1600 PS. werden von der Compagnie Electro-Thermique Keller, Leleux & Co., Paris erbaut.

Eine vierte Fabrik soll bei Vigo in Bau befindlich sein. Ueber diese fehlen nähere Nachrichten.

Nordamerika. — **Canada.** — Calcium Carbide Co., Three Rivers bei Quebeck. — Verfügbare Wasserkraft 5000 PS. — Verfahren Wilson; Ofensystem Héroult.

Th. L. Wilson zu St. Catharines. — Verfügbare Wasserkraft von 1500 PS. Jahresproduktion 1200 Tonnen Carbid. — Verfahren Wilson; Ofensystem Héroult.

Vereinigte Staaten. — Wilson Aluminium Co., Spray. Bekanntlich wurden auf diesen Werken die ersten Versuche Wilsons, Carbid in grösserem Maassstabe im elektrischen Ofen herzustellen, ausgeführt. Natürlich entstand sehr bald darauf eine grössere Anzahl von Carbidwerken in den Vereinigten Staaten, oder es wurden wenigstens Wasserkräfte für diesen Zweck gesichert und auch ausgebaut. Die Wilson Aluminium Co. selbst sicherte sich Wasserkräfte zu Holcomb Rock in Virginien mit etwa 2100 PS. und an den Kanaukafällen in West-Virginien zu etwa 7500 PS.

Die dann gebildete Acetylene Light & Power Co. sicherte sich von der Niagara Falls Power Co. weitere 5000 PS.

Die Cowles Electric Smelting & Aluminium Co. zu Lockport ging mit ihren 2000 PS. ebenfalls eine Zeit lang zur Carbidfabrikation über.

Abgesehen von einem kleinen Werke in Appleton, Wis. der Illinois Acetylene Co., welche mit nur 200 PS. anfing zu arbeiten, bildete sich dann noch die American Carbide Company, welche eine Wasserkraft von 12000 PS. des New River bei Hinton in West-Virginien nutzbar machen wollte und die Lake Superior Carbide Co. zu Chicago, welche sich von der Sault St. Marie Power Co. zunächst 3000 PS. sicherte.

Nach einem Berichte von Mathews vor der elektrochemischen Sektion des internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Paris 1900 sollen alle diese Werke von der Union Carbide Co. zu Chicago aufgekauft worden sein und soll sich diese Gesellschaft von der Sault St. Marie Power Co. bei Sault St. Marie, Mich., wo etwa 30000 PS. verfügbar gemacht werden können, einen grossen Theil der vorläufig in Ausbau genommenen 15000 PS. gesichert haben.

In allen diesen Werken sollen nach amerikanischen Berichten nach dem Verfahren von Wilson gearbeitet werden, obwohl, wie Referent dieses schon in früheren Bänden dieses Jahrbuches mehrfach betont hatte, nach den patentirten Vorschriften von Wilson eine vortheilhafte Carbidgewinnung überhaupt ausgeschlossen ist. Der von Wilson benutzte und in Amerika als Wilson-Ofen bekannte elektrische Schmelzofen ist, wie man aus den in technischen Zeitschriften ja häufig genug dargestellten Abbildungen auf den ersten Blick erkennen wird, nichts anderes als ein Héroult-Ofen.

Südamerika. — Eine kleine Carbidfabrik von 500 PS. ist in Lima, Peru im Bau begriffen. — Die elektrischen Einrichtungen sind von der Firma Siemens & Halske, Berlin geliefert. — Die Zerkleinerungsanlagen von C. T. Speyerer & Co., Berlin.

In Kordoba, Argentinien, ist von der Compagnie Electro-Thermique Keller, Leleux & Co., Paris eine Carbidfabrik in Bau übernommen, welche ein durch eine Thalsperre, den San Roque Deich, geschaffenes Gefälle des Rio Primero nutzbar gemacht. Durch genannte Thalsperre ist ein Wasserbecken von 1600 ha Oberfläche und etwa 360000000 cbm Wasserinhalt geschaffen und genügt der durchschnittliche Wasserzufluss für eine Kraft von 10000 PS. Zunächst wird eine Carbidfabrik für 1000 PS. erbaut, welche jedoch in ihren Wasserkraftanlagen bereits auf 3000 PS. ausgebaut ist. Besonders beachtenswerth ist die Thatsache, dass diese Fabrik mit Holzkohle arbeiten wird. — Ofensystem Keller & Leleux. Jeder Ofen ist für 2500 Kilowatt eingerichtet mit Elektroden von 1500 mm Höhe und 600 mm Querschnitt.

Elektricitätslose Carbidgewinnung. Aus dem Umstande, dass über diesen Gegenstand noch keine weiteren Veröffentlichungen erfolgt sind, hat ein Kritiker des letzten Bandes des Jahrbuches den Schluss gesogen, dass diese Darstellungsmethode als erfolglos aufgegeben worden sei. Allerdings ist dieselbe in einem Maassstabe, aus welchen man auf einen fabrikmässigen Betrieb Schlüsse ziehen könnte, noch immer nicht zur Ausführung gekommen. Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen hatte nach erfolgreicher Durchführung der Luftverflüssigung erwartet, die Frage der Lufttrennung, durch fraktionirtes Verdampfen der verflüssigten Luft in kürzester Zeit lösen zu können. Bis zu einem gewissen Grade ist dies auch wohl geschehen, aber so weit, dass man einen hinreichend billig arbeitenden Fraktionirapparat für die flüssige Luft unter guter Wärmeausnutzung für fabrikmässigen Betrieb hätte fertig stellen können, ist man noch nicht. Wenn diejenigen, welche Urtheile über den jetzigen Stand dieser Frage, ohne selbst experimentirt zu haben, fällen wollen, nur berücksichtigen möchten, dass ein verhältnissmässig kleiner Ofen schon etwa 25 cbm angereicherte Luft pro Stunde braucht und dass diese Luft etwa 50 % Sauerstoff enthalten muss, um die Carbidbildungstemperatur zu erzeugen, so würden sie sich durch ein einfaches Rechenexempel leicht überzeugen können, dass selbst, wenn man die nöthigen Vorarbeiten bis zur Fertigstellung einer geeigneten Linde-Maschine inzwischen mit chemisch oder elektrochemisch hergestelltem Sauerstoffe

erledigen wollte, wovon der cbm augenblicklich 5 Mk. kostet, ein Versuchsbetrieb, der nur wenig über den Rahmen von Laboratoriumsarbeiten hinausginge, in kurzer Zeit ganz kolossale Summen verschlingen würde. So weit sich die Frage in kleinem Maassstabe mit Tiegeln oder Oefen bis zu etwa 30 cm Durchmesser erledigen lässt, ist festgestellt worden, dass sich durch Verbrennungsprozesse mit auf etwa 50 % angereicherter Luft Temperaturen mit grösster Leichtigkeit erzeugen lassen, bei denen Kalk schmilzt und verdampft und bei denen eine Reaktion zwischen Kalk und Kohle unter Bildung von Carbid eintritt. Ob die in kleinem Maassstabe benutzten Ofenformen und sonstigen Arbeitsbedingungen sich in grossem Maassstabe bewähren werden, ist eine Frage, für deren Lösung eben noch die wichtigste Vorbedingung fehlt, nämlich ein geeigneter Apparat zur Anreicherung des Sauerstoffes in der Luft. Referent dieses Berichtes wird hoffentlich bald Gelegenheit haben, über die bisher erzielten Resultate eine Veröffentlichung machen zu können. Aus dem, was bis jetzt bekannt geworden ist bezw. noch verschwiegen werden musste, den Schluss zu ziehen, dass die Herstellung von Calciumcarbid ohne Elektricität nicht möglich sei, ist doch noch etwas verfrüht.

Samariumcarbid.

Durch Erhitzen eines briquettirten Gemisches von 200 g Samariumoxyd und 20 g Zuckerkohle mit 900 Amp. bei 45 Volt vier Minuten lang erhielt Moissan (Comptes rendus 1900, **131**. 924—926) 150 g des gelblichen, gut geschmolzenen Samariumcarbides.

Es hat einen mehr metallischen Glanz als Neodym- und Praseodymcarbid, kleine Stücke sind durchscheinend, gelblich gefärbt; Dichte 5,86, Wasserstoff greift es bis 1000° nicht an, Chlor und Fluor entzünden es schon bei geringer Vorwärmung, Brom und Jod bei schwacher Rothgluth. Im Sauerstoffstrom bei 400° verbrennt es, gut zerkleinert, völlig zu einem gelblichen Oxyd. Schwefel greift es ebenfalls an, aber erst bei höherer Temperatur.

Mit kaltem Wasser behandelt, liefert es flüssige und feste Kohlenwasserstoffe und Gase, letztere bestehend aus:

Acetylen	70 —71 %,
Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe	7,5—8 %,
Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Methylreihe	20,7—22,3 %.

Die Zusammensetzung des Gases ist ähnlich der des Yttriumcarbids, das etwa 71,7 % Acetylen enthält.

Boride.

Geelmuyden (Comptes rendus, **130**, 1026—1029 **1900**) erhielt beim Verschmelzen von Calciumcarbid mit Borsäure im elektrischen Ofen mit 900 Ampere 5 Minuten lang Krystalle, die sich als Calciumborid erwiesen. Die Analyse stimmte mit der Formel CaB_6. Borkohlenstoff wurde nicht erhalten.

Versuche von Moissan und Stock (Comptes rendus 1900, **131**, 139—143), Siliciumboride durch direkte Vereinigung der Komponenten zu erhalten, scheiterten, weil die Temperatur nicht hoch genug war, auch die Wände des Ofens an der Reaktion theilnahmen. Kohlenöfen z. B. lieferten Borkohlenstoff und Carborund, ausserdem wirken bei diesen hohen Temperaturen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff mit Leichtigkeit auf Bor und Silicium. Verf. stellten sich eine Röhre aus feuerfestem Thon her von 20 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser. Die beiden Seiten waren durch Deckel geschlossen, welche zwei Kohlenelektroden von 3 cm Durchmesser hindurchliessen; Entfernung derselben 12 cm. An der Seite hatte die Röhre eine Oeffnung zum Füllen mit dem Ausgangsmaterial, fünf Theilen krystallisirten Siliciums und einem Theil reinen Bors. Die Kohlen waren durch feine Kupferfäden verbunden, um den Strom einzuleiten. Die seitliche Oeffnung, sowie die Deckel wurden mit feuerfestem Thon zugeschmiert und die Mischung mit Wechselstrom von 45 Volt und 600 Amp. 50 bis 60 Sekunden behandelt. Man erhielt so ein Bad von geschmolzenem Silicium, welches den Strom leitete und welches auf das Bor einwirkte. Der so erhaltene längliche Regulus wurde in einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Salpetersäure gelöst, und zwar unter Kühlung, damit sich nur das Silicium, nicht aber die Siliciumboride lösten. Der unreine Rückstand wurde nun mit nicht entwässertem Natriumhydroxyd bei der Schmelztemperatur desselben eine halbe Stunde behandelt und die zurückbleibenden Krystalle erst mit kaltem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit kochendem Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet. Sie enthalten 80 bis 90% SiB_6 und 10 bis 20% SiB_3. Behandelt man die Mischung der beiden Boride mit kochender Salpetersäure, so wird das SiB_3 zerstört, SiB_3 bleibt zurück; erhitzt man sie dagegen mit entwässertem Natron (hohe Temperatur), so wird SiB_3 zerstört, SiB_6 bleibt zurück.

Beide Verbindungen sind sehr hart, härter als Rubin, jedoch wahrscheinlich weniger hart als Diamant. Dichte des SiB_3 ist 2,52, des SiB_6 2,47. Beide leiten die Elektricität. Fluor greift sie bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinungen an, Chlor lebhaft

bei Rothgluth, Brom langsam bei der Schmelztemperatur des Glases, Jod ist wirkungslos. Luft und Sauerstoff oxydiren beide nur langsam, weil die gebildeten Oxydationsprodukte ein tieferes Eindringen der Reaktion verhindern. Halogensäuren wirken nicht ein, Schwefelsäure sehr langsam, konzentrirte Salpetersäure zerstört das SiB_3 schnell, das SiB_3 sehr langsam, geschmolzenes Natriumhydroxyd umgekehrt. Natriumnitrat ist wirkungslos, wohl aber wirkt eine Mischung von Karbonat und Nitrat sehr lebhaft. Analysen ergaben im Mittel:

	SiB_3		SiB_6	
	gef.	ber.	gef.	ber.
B	53,97	53,75	69,17	69,91
Si	46,1	56,25	29,81	30,09.

Das SiB_6 enthielt eine geringe Menge Eisen (1 %) wahrscheinlich als Silicid.

Verschiedene Salze.

Metallcarbonate, besonders Bleiweiss, sollen nach einer Patentschrift von Richards und Roepper (U. S. A. P. Nr. 644779 vom 6. März 1900) in folgender eigenartiger Weise entstehen. Man benutzt Essigsäure als einen Elektrolyten zur Lieferung der zur Carbonatbildung erforderlichen Kohlensäure. Ausserdem soll dem Elektrolyten eine gewisse Menge von Natriumsulfit zugesetzt werden, und zwar, wie die Patentschrift sagt, zur Erleichterung der Bildung von Metalloxydhydrat, damit ein basisches Carbonat erzielt wird. Auch die Essigsäure wird nicht frei, sondern als Natriumacetat angewandt, indem noch besonders betont wird, dass die Entstehung von freier Säure in der Lösung vermieden werden muss. Der Elektrolyt besteht demgemäss aus einer Lösung von etwa 10 g Natriumacetat und 0,25 g. Natriumsulfat per Liter. Gleichzeitig fügen die Erfinder hinzu, dass eine fünfprozentige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eine für den Gebrauch geeignete Stärke besitze. Als Anoden dienen Bleiplatten, als Kathoden Körper aus unwirksamen Substanzen, z. B. Kohle. Endlich wird auch noch ein geringer Zusatz von Salpeter, etwa 1 g per Liter, empfohlen, um die Lösung des Bleies an der Anode zu begünstigen. Unter den angegebenen Bedingungen soll nun bei einer Stromdichte von 100 bis 200 Ampere per Quadratmeter Anodenfläche und einer Spannung von 5 Volt Bleiweiss an der Anode entstehen, zu welchem, wie gesagt, Essigsäure die erforderliche

Kohlensäure und das Natriumsulfit den zur Bleioxydhydratbildung nötigen Sauerstoff liefert!

Wenn sich nach diesem Verfahren wirklich Bleiweiss bildet, was sich ja leicht durch einen Versuch feststellen lässt, so setzen die von den Herren Erfindern gegebenen Erklärungen der Vorgänge ganz eigenartige Anschauungen voraus. Abgesehen aber von den Anschauungen über die Theorie dieses Prozesses dürfte doch die Kohlensäurequelle, als welche die Herren Erfinder Essigsäure und andere organische Säure gewählt haben, recht kostspielig sein.

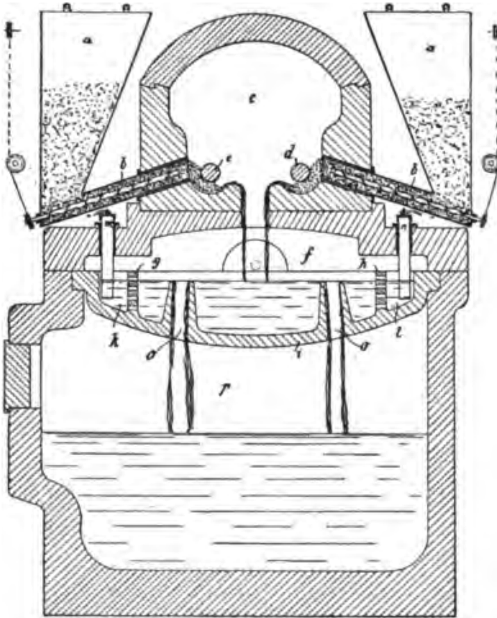


Fig. 115.

In Völker's Verfahren zum Schmelzen von Glas wird die Ofenbeschickung zunächst durch Lichtbogenerhitzung zum Schmelzen gebracht, während die geschmolzene Masse durch Widerstandserhitzung zwecks Vollendung der Glasbildung und Klärung der geschmolzenen Masse in Fluss erhalten wird. Die Rohstoffe werden von den Beschickungstrichtern *a* aus durch Transportschnecken *b* dem Lichtbogenofen *c* zugeführt, in welchem die zwischen den Kohleelektroden *d* und *e* hervorgerufenen Lichtbogen die Masse zum Schmelzen bringen. Die Schmelze fliesst dann in den Klärofen *f*, welcher in den durch Scheidewände *g* und *h* geschaffenen Zellen *k* und *l* Elektroden *m* und *n* enthält. In diesem Klärbehälter ist also die Glasmasse als Widerstand zwischen *m* und *n* eingeschaltet. Sie läuft geklärt durch die Ueberlaufrohre *o* in einen darunter angeordneten Sammelbehälter *p* ab, welcher nach Bedarf ebenfalls mit Elektroden versehen werden kann, um die Glasmasse für den Verbrauch stets auf dem gewünschten Flüssigkeitsgrade zu erhalten.

Die Firma Böhringer & Söhne hat ein Patent darauf erhalten. (D. R. P. Nr. 115463 vom 5. Mai 1899) Oxydulverbindungen des Chroms, insbesondere das Chromsulfat durch elektrolytische Reduktion der Chromoxydverbindung in stark saurer Lösung bei hoher

Stromdichte zu gewinnen. Sie beschreibt das Verfahren in folgenden Beispielen:

1. Darstellung von Chromosulfat aus Chromisulfat.

In einer Zersetzungszelle wird durch Einsetzen eines Diaphragmas ein Anoden- und Kathodenraum hergestellt. Der erstere wird mit 30 % Schwefelsäure beschickt, als Anode eine Bleielektrode verwendet. In den Kathodenraum giesst man eine Lösung von 500 Gewichtstheilen von Chromsulfat in 500 Raumtheilen konzentriter Schwefelsäure, benutzt als Kathode eine Elektrode und reduzirt mit einem Strom von hoher Dichte, zweckmässig mit 1000 bis 1500 Ampere pro Quadratmeter.

Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus, welches durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit wird. Es enthält ungefähr 1 Mol. Krystallwasser und verändert sich nicht beim Liegen an der Luft. Die Verbindung scheint mit der in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie (Band III, Seite 546, Absatz 7, vorletzte Zeile) beschriebenen identisch zu sein.

Es löst sich langsam in Wasser mit schwach blaugrüner Farbe.

2. Darstellung von Chromochlorid.

Verwendet man an Stelle von Chromsulfat und Schwefelsäure Chromchlorid und Salzsäure als Kathodenelektrolyt und arbeitet im Uebrigen nach den bei der Darstellung von Chromosulfat gegebenen Bedingungen, so erhält man Chromochlorid als grüne körnige Krystallmasse.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass schon Bunsen bei seinen Versuchen zur Herstellung des Chroms aus sauren Salzlösungen und bei hohen Stromdichten die Beobachtung gemacht hat, dass je nach der Dichte des Stromes entweder Chrom selbst oder Oxydulverbindungen entstehen. Immerhin fehlten bisher Angaben über die Bedingungen, unter welchen man mit Sicherheit das Oxydul bezw. seine Verbindungen erhalten konnte.

Um die voneinander abweichenden Litteraturangaben über die Zusammensetzung der Calciumaluminate zu prüfen, schmolz Dufau 100 Theile stark calcinirter Thonerde mit 60 Theilen Calciumoxyd im elektrischen Ofen mit 1000 Amp. und 45 Volt zusammen und erhielt eine filzige Masse, aus glänzenden feinen Nadeln bestehend. Aus Krystalldrusen konnten die Nadeln ausgebrochen und mikroskopisch untersucht werden. Das pulverisirte Schmelzprodukt wurde mit heisser alkoholischer Salpetersäurelösung (1 %) behandelt, der Rückstand mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet und analysirt; man fand das Verhältniss $Al_2O_3 : CaO$ entsprechend der

Formel Al_2O_4Ca. — Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Nadeln; weicher als Glas; Dichte 3,67 bei 20°; haltbar in trockener Luft; durch Wasser zersetzlich unter Fällung von Thonerde; es unterliegt Angriffen von Salzsäure schnell, von Salpeter-, Schwefel- und Flusssäure langsam; Fluor, in der Kälte wirkungslos, greift es in der Wärme unter starker Wärmeentwicklung an Chlor, Brom, Jod und Schwefel sind unwirksam bis zur Schmelztemperatur des Glases, Kohle im elektrischen Ofen reduzirt es zu Carbiden. — Versuche, durch Erhitzen von Gemischen, deren Zusammensetzung den Polycalciumaluminaten entsprach, ergaben diese Verbindungen nicht, so dass nur die Verbindung $CaAl_2O_4$ zu existiren scheint. Die Krystallform (Nadeln) zeigt, dass es nicht in die Gruppe der Rubinen gehört.

Alkali und Chlor.

Besonders hervorragende Neuerungen sind unter den diesjährigen Veröffentlichungen nicht zu verzeichnen, wenn auch einzelne Verbesserungsvorschläge für bekannte Apparatsysteme Brauchbares aufweisen und auch einzelne andere für die Alkali- und Chlorindustrie nützliche Arbeiten erschienen sind.

Die Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta“ will nach einem im deutschen Patente Nr. 116411 vom 31. März 1899 beschriebenen Verfahren die Erzeugung von Chlorsauerstoffverbindungen in den Anodenräumen dadurch verhindern, dass sie einen Theil des erzeugten Chlors ausserhalb der Elektrolyisirzelle mit einem entsprechenden Theile aus den Kathodenräumen entnommenen Wasserstoffes vereinigt und selbstthätig den verschiedenen Anodenzellen zuführt. Bekanntlich arbeitet genannte Gesellschaft mit dem Apparate von Outhenin Chalandre Fils & Co., in Verbindung mit welchem die Vorrichtung zur Bildung und Zuführung von Salzsäure in den nachstehenden Figuren dargestellt ist.

Wie aus Fig. 116 und 117 ersichtlich, ist in der offenen Kammer *a* eine Glocke *b* angebracht, welche in einfacher Weise, wie Fig. 121 zeigt, durch ein Winkeleisen *c* auf dem Winkeleisen *d* des Behälters ruht.

Die Glocke *b*, welche an ihrem unteren Theile offen ist, trägt auf einer Seite einen Schnabel *e*, auf welchem ein Kautschukband oder eine Rinne *f* befestigt ist, welche an dem vorderen Ende der oberen Röhren des Elektrolysators eine Dichtung (s. Fig. 121), um einen Theil des aus der Kammer *a* entweichenden Wasserstoffes in die Glocke *b* zu leiten. Die Dichtung braucht natürlich nicht absolut dicht zu schliessen, da nicht aller Wasserstoff aufgefangen zu werden

braucht, weil nur eine gewisse Menge Chlorwasserstoff zu erzeugen ist; es genügt daher, dass dieses Kautschukband an der inneren Wandung der Kammer *a* schleift.

Fig. 116. Fig. 120.

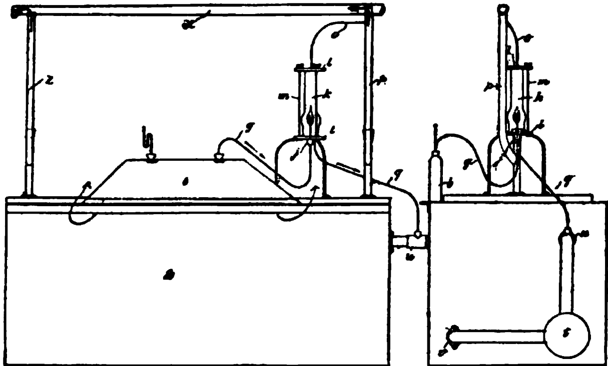


Fig. 117. Fig. 119.

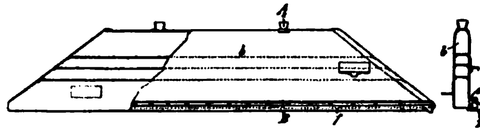


Fig. 118.

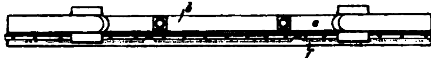


Fig. 121.

Fig. 124.

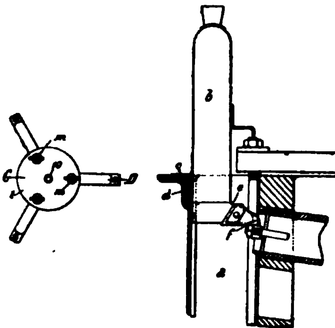


Fig. 123.

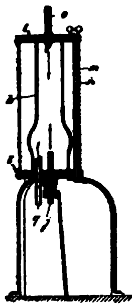
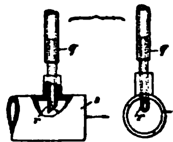


Fig. 122.



Von der Glocke *b* leitet eine Röhre *g* das Wasserstoffgas zum Brenner *j*. Dieser Brenner ist völlig in einem Glase *k* eingeschlossen,

das einem gewöhnlichen Lampenglase gleicht, aber oben und unten durch zwei Platten *l* geschlossen ist, die durch zwei Zugstangen *m* mit einander verbunden sind. Ein Drahtgeflecht *n* umgiebt das Ganze. Aus dem oberen Theil des Lampenglases führt eine Röhre *o* in die Röhre *p*, durch welche das aus dem Anodenbehälter entweichende Chlor ausströmt. An der unteren Platte *l* des Brenners ist ein Rohr *q* angebracht, durch welches die Salzsäure abgeführt wird, welche durch die bei der Berührung mit dem Chlor entstehende Verbrennung des Wasserstoffes gebildet wird. Dieses Rohr *q* mündet bei *r* in das Cirkulationsrohr *s* der Anodenflüssigkeit (s. Fig. 122).

Bei *t* ist eine Pumpe angeordnet, welche ausserhalb des Apparates mittels des Rohres *s* eine Cirkulation der Anodenflüssigkeit erzeugt. Dieses Rohr *s* mündet einerseits bei *u*, andererseits bei *v* in den Apparat.

Die Thätigkeit des Apparates ist folgende:

Nachdem der an dem Rohr *g* befindliche Hahn, welcher in der Zeichnung nicht wiedergegeben ist, geöffnet worden ist, entweicht das in der Glocke *b* angesammelte Wasserstoffgas und verbrennt bei seiner Berührung mit dem durch die Rohre *p* und *o* aus dem Anodenbehälter entweichenden Chlor zu Chlorwasserstoff.

Man regelt alsdann mittels des auf dem Rohr *g* angebrachten Hahnes die Menge des austretenden Wasserstoffes derart, dass der erzeugte Chlorwasserstoff die sekundären Rückwirkungen völlig zerstört.

Durch die in Thätigkeit gesetzte Pumpe *t* wird nun eine Cirkulation der Anodenflüssigkeit bewirkt. Die erzeugte Chlorwasserstoffsäure wird dadurch gleichzeitig ausgesogen und bewirkt bei ihrer Vermischung mit der Anodenflüssigkeit die oben erwähnten Reaktionen.

Da in dem Brenner und dem Ableitungsrohr *q* durch die Pumpe *t* eine Saugwirkung erzeugt wird, so wird dadurch ein Theil des Chlors aus der Hauptleitung *p* entnommen. Andererseits wird durch die Wirkung der Pumpe *t* ein gewisser Druck auf das entweichende Chlor ausgeübt.

Naturgemäss wird die Produktion des Wasserstoffes nach Maassgabe des Ganges des Apparates sich ändern. Vorausgesetzt, dass der Apparat aus irgend einer Ursache langsamer arbeitet, so nimmt auch demgemäss die Menge des sich bildenden Wasserstoffes und infolgedessen der Druck des letzteren in der Glocke *b* ab, wodurch die Flamme des Brenners kleiner wird. Hieraus ergiebt sich, dass sich die Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure verringert. Da auch

die Produktion des Elektrolysators abgenommen hat, so ist es klar, dass sich gleichfalls weniger Sauerstoffverbindungen des Chlors gebildet haben, die zu ihrer Zersetzung einer kleineren Menge Chlorwasserstoff bedürfen, so dass also die Wirkung des Apparates nicht beeinträchtigt wird.

Wenn die Produktion des Apparates zunimmt, so ergiebt sich das entgegengesetzte Resultat. Vorliegender Apparat wird sich also innerhalb gewisser Grenzen automatisch von selbst regeln.

Das nicht zur Bildung von Salzsäure verwendete Chlor, also die Hauptmenge des entstandenen und entwickelten Chlors entweicht durch die Röhren *p x* (Fig. 116), sammelt sich in dem Rohr *x* und kann von hier aus direkt zur Herstellung und Gewinnung von Chlorverbindungen (Eau de Javelle u. s. w.) benutzt oder als solches für sich in geeigneter Weise aufgefangen werden. Den Ueberschuss von Wasserstoff, welcher nicht zur Erzeugung von Chlorwasserstoff Verwendung findet, lässt man entweder unter den Rändern der Glocke *b* ins Freie, wie es die Pfeile in Fig. 116 andeuten, entweichen, oder man fängt ihn, wenn gewünscht, in geeigneter Weise mittels an der Glocke angebrachter Rohre zwecks weiterer Benutzung auf.

Die Glocke kann selbstverständlich durch jede zur Aufnahme und Aufspeicherung des erzeugten Wasserstoffes geeignete Vorrichtung ersetzt werden.

Anstatt einen Chlorwasserstofferzeugungsapparat für jeden Elektrolysator anzuwenden, kann man einen solchen auch mit mehreren Elektrolysatoren verbinden.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit seines durch D. R. P. Nr. 76047 geschützten Apparates zur Elektrolyse von Salzlösungen hat Hargreaves demselben nach der deutschen Patentschrift Nr. 113055 vom 19. Januar 1899 folgende Einrichtung gegeben.

In dem Kathodenraum *a* ist eine Reihe von Streifen *b* aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall derart angeordnet, dass sie von der Wandplatte *c* nach der Kathode *d* zu abwärts geneigt sind. Diese Streifen veranlassen den kondensirten Dampf oder die sonstige im Kathodenraume gebildete Flüssigkeit nach der Oberfläche der Kathode zu fliessen und das Alkali, sobald es auf dieser Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas gebildet ist, vollständig und äusserst schnell fortzuwaschen. Um diese schrägen Streifen an der Wandplatte in ihrer Lage zu halten, werden sie in Kitt oder Cement *e* eingebettet, welcher ausserdem als Wärmenichtleiter dient und so Wärmeverlust aus der Zelle verhindert. Die schrägen Streifen *b* dienen auch dazu, die Kathode *d* in dichter Berührung mit dem

Diaphragma zu halten. Die unteren Kanten *i* dieser schrägen Streifen sind mit geeigneten Auszahnungen oder Oeffnungen versehen, damit der Dampf und die Gase freien Durchtritt zur Oberfläche der Kathode haben. Mit Hülfe der Injektoren *k k* wird Kohlensäuregas und Dampf in die Kathodenräume *a a* eingeführt.

Die angereicherte Salzlösung tritt durch Rohr *g* unten in die Anodenkammer *f*; die ausgebrauchte Lösung geht mit dem Chlor durch ein Rohr *h*, welches bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht, von dem Anodenraume nach einem Behälter, wo das Gas von der Flüssigkeit getrennt und diese wieder mit Salz angereichert wird.

Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gewalzt werden, so dass die vorspringenden Drahttheile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden (vergl. Patentschrift 109485).

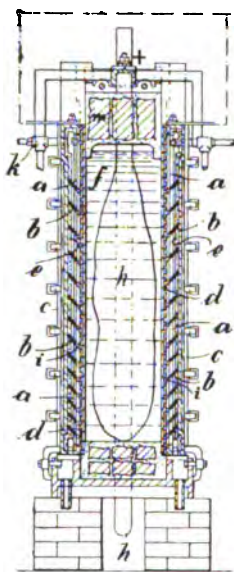


Fig. 125.

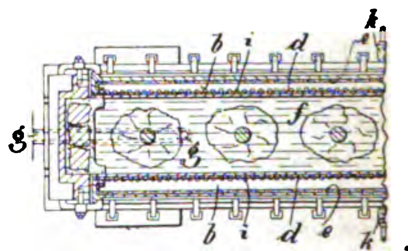


Fig. 126.

Während in Apparaten nach Art desjenigen von Hargreaves und Bird die Kathode einen Flüssigkeitsbehälter von derartiger Porosität umgiebt, dass im wesentlichen nur die während der Elektrolyse an der Kathode entstehenden Stoffe durch die Zellenwand gelangen und durch Dampf oder Wasser von der Kathode abgespült werden müssen, wollen Moore, Allen, Ridlon, Quincy (Engl. P. Nr. 4269 von 1900) Zellen von solcher Durchlässigkeit anwenden und auch die umgebende Kathode von möglichst schwammiger Konsistenz anwenden, damit letztere durch Kapillarwirkung verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen, welche durch die Zellenwand hindurchsickern, so lange aufhalten, wie es für die Elektrolyse erwünscht ist. Wie aus den nebenstehenden Abbildungen ersichtlich ist, bestehen die Zellen aus den schmalen Wandungen *a*, welche aus Holz oder besser Schiefer hergestellt sein können. Gegen diese

Wände legen sich die langen Seitenwände *b*, welche aus Asbestpapier oder anderm Filtrirmaterial bestehen können. Aussen sind diese Platten mit Gewebe aus feinstem Eisendrahtnetz belegt, von welch letzteren aber so viele Schichten angewandt werden, dass dadurch eine dicke schwammige Schicht *c* entsteht, die, wie schon gesagt, die Kathode bilden soll. Die Asbestplatten sowie die Kathoden werden um den Zellenboden herumgebogen.

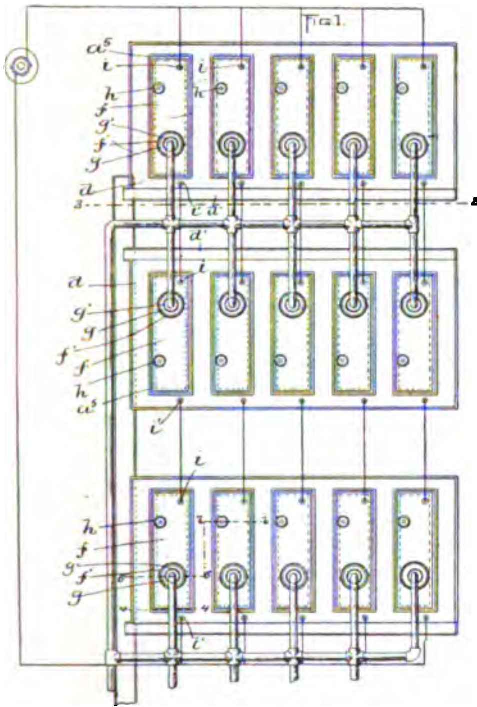


Fig. 127.

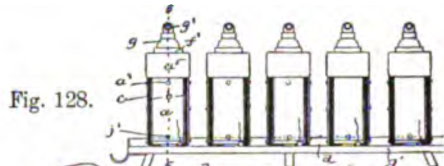


Fig. 128.

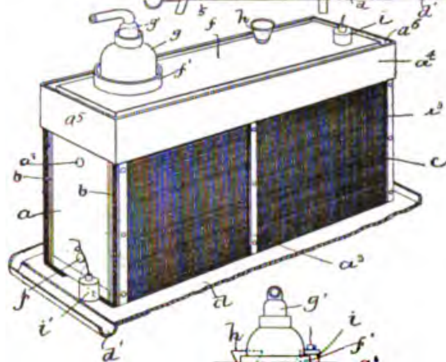


Fig. 129.

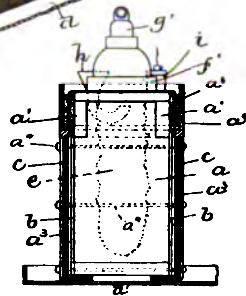


Fig. 130.

Werden nun die Zellen auf eine flache Eisenpfanne gestellt, so kann von dieser aus auch die Einschaltung in den Stromkreis erfolgen. Als Anoden dienen Kohlekörper *e*, welche vom Deckel aus in die Zellen eingehängt werden; sie sind in eine Bleiplatte *e'* eingegossen. Letztere ist aussen mit einer dünnen Bleiplatte bedeckt, deren Enden nach abwärts gebogen sind und so in eine Muffe eingreifen, durch welche ein gasdichter Verschluss hergestellt werden kann. Die Ableitung des Chlores erfolgt durch den Dom *g*, welcher zweckmässig aus Glas hergestellt wird. Zur Einführung frischer Salzlösung oder eines Salzbreies dienen Oeffnungen in den schmalen Seiten-

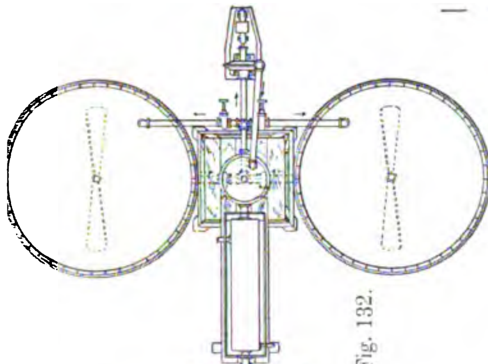
wänden beziehungsweise Trichter im Deckel. Die Herstellung der Kontakte der Elektroden durch Vermittelung von Quecksilbernäpfen *i* und *i'* scheinen wenig zweckmässig zu sein.

Wie schon eingangs angedeutet wurde, soll so viel Flüssigkeit durch die porösen Zellenwände hindurchfliessen, dass die Kathodenprodukte mit dem durchgehenden Wasser fortgespült werden. Die so erzeugte Lösung wird dann durch eine mit der Eisenpfanne, auf welcher die Zellen stehen, in Verbindung befindliche Rinne abgeführt.

Während Bein in seinem älteren Apparate zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen die Elektroden in kummunicirenden Räumen nebeneinander angeordnet, hat er es nach neueren Patentschriften (D. R. P. Nr. 107917 vom 19. April 1898 und Engl. P. Nr. 24058 von 1899) für zweckmässiger gefunden, die Kathode unterhalb der Anode in die Elektrolysirzelle einzulegen. Die an der Kathode auftretenden Gase führt er durch ein schräg gelegtes Dach aus osmotisch durchlässigem Material in einen Seitenraum des Gefässes ab, von wo dieselben abgesogen werden. Ein ausführliches Referat mit Abbildungen findet sich Z. f. Elektrochemie, **6**. 490.

Bei der Besprechung von Apparaten zur elektrolytischen Herstellung von Aetznatron und Chlor berichtet Hobart im American Electrician (1900, **12**, 404) die Verwendung von Kapillarkörpern als Diaphragmen. Statt durch poröse Scheidewände Anoden- und Kathodenzelle zu trennen, zieht er vor, zwischen beide Zellen undurchlässige Wände zu setzen und über letztere hinweg leitende Verbindung durch faserige oder poröse Körper, welche durch Kapillarwirkung Flüssigkeiten aufsaugen, herzustellen. Dies ist ja an sich nichts Neues und es wurden auch von Hobart die, wenn auch nur für Versuchszwecke gebrauchten Baumwoll- oder Papierfaserkörper verworfen, zu deren Erzatz er dann U-förmig gebogene Röhren aus nichtleitendem Material, gefüllt mit Koks, Holzkohlepulver oder andern porösen leitfähigen Stoffen empfiehlt. Diese U-förmigen Röhren werden mit dem Schenkel nach unten über die Scheidewände gehängt. Selbstverständlich sind die U-förmigen Schenkel unten derartig mit Oeffnungen versehen, dass einerseits die Füllmasse nicht herausfällt, andererseits der Flüssigkeitszutritt nicht gehindert wird.

In einer zweiten Veröffentlichung erklärt Hobart eigenthümlicherweise die nach ganz anderen Grundsätzen gebauten Mercer-Zellen für die besten (American Electrician 1900, Band **12**, Seite 539). Eine einzelne Zelle dieses Systemes, sowie die Anordnung einer für Fabrikationszwecke bestimmten Batterie solcher Zellen findet sich in den Fig. 131—133 dargestellt. Die Zelle selbst besteht aus porösen



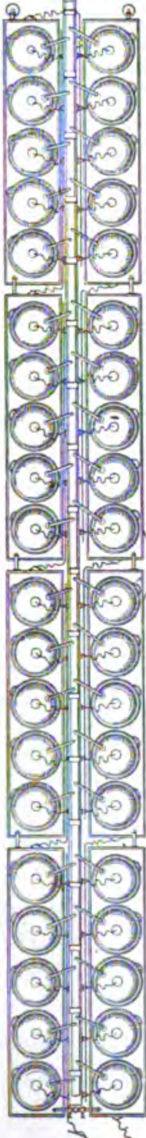


Fig. 132.

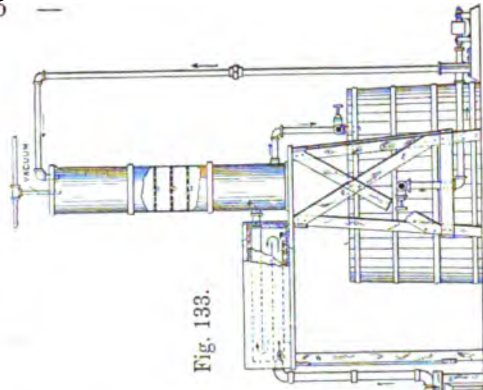


Fig. 133.

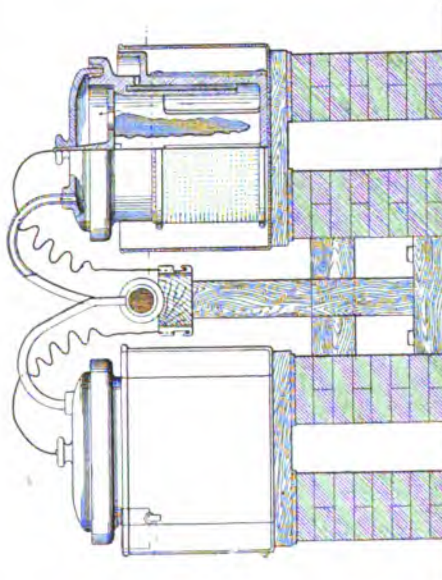


Fig. 131.

Steinzeugbehältern von 460 mm Durchmesser und annähernd der gleichen Höhe, ohne Deckel, Wasserverschluss und anderes Zubehör einzurechnen. Die Gesammthöhe eines Apparates ist annähernd 900 mm. Diese Behälter bilden gleichzeitig die Diaphragmen; sie enthalten die zu elektrolysirende Salzlösung und die Anoden. Um die äussere Metallfläche derselben ist zunächst eine Schicht Asbestpapier, dann ein etwa 300 mm breites durchlochtes Eisenblech, welches

durch eiserne Bänder gehalten wird, gewickelt. Das Eisenblech bildet die Kathode. Je fünf so vorbereiteter Zellen stellt man nun in eiserne Behälter, wie dies aus den Figuren 132 und 133 ersichtlich ist. Diese Bottiche wieder stehen, geschützt durch isolirende Unterlagen auf gemauerten Pfeilern. Vergossen in bleierne Köpfe hängen, wie schon erwähnt, die Kohlenanoden in den porösen Steinzeugzellen, durch deren Deckel Fortsätze der Elektrodenköpfe hindurchgeführt sind. Letztere enthalten in dem Zwischenraum zwischen den Elektroden Oeffnungen, durch welche das Chlor in den oberen Theil der Zelle und von hier aus durch Verbindungsröhren in die Hauptchlorleitung übertreten kann. Das bleierne Kopfstück mit den daran hängenden Anoden konnte natürlich seines hohen Gewichtes wegen nicht an den Deckel gehängt werden, sondern musste auf einen Vorsprung der inneren Zellenwände gelegt werden. Der Deckel selbst liegt in einer mit Wasser gedichteten Muffe des oberen Zellenrandes. Unterhalb dieses Randes wird man in Fig. 17 an der rechten Seite der im Schnitt dargestellten Zellenhälfte einen Vorsprung bemerken, von welchem aus durch Hohlräume in der Zellenwand Verbindung mit dem Zelleninnern hergestellt ist. Hier soll die zu elektrolysirende Salzlösung eingeführt werden, welche auf einer durch die punktirten Linien im Zelleninnern angedeuteten Höhe zu halten ist, während die Flüssigkeit in dem äusseren Behälter auf einem etwas höheren Niveau gehalten wird.

Die Einschaltung der Zellen in den Stromkreis ist aus den Skizzen wohl klar ersichtlich. Von den Anoden der fünf in jedem Bottich angeordneten Zellen gehen Leitungsdrähte zu je einem Metallstabe. Alle diese Metallstäbe werden von einem zwischen zwei Zellenreihen liegenden Balken, auf welchem gleichzeitig auch das Hauptleitungsrohr für das Chlor liegt, getragen. Die Kathoden von je fünf in einem Eisenbottich stehenden Zellen werden durch den Bottich selbst parallel geschaltet Diese Zellensysteme werden untereinander unter Vermittelung der Metallstreifen und der eisernen Bottiche hintereinander geschaltet.

Wie aus der Fig. 133 ersichtlich ist, stehen die eisernen Behälter auf Terrassen, deren Stufenhöhe je um etwa 130 mm wächst. Diese Anordnung hat sich als nothwendig erwiesen, einmal um die Kathodenflüssigkeit in fortwährender Bewegung zu erhalten, andererseits um sie auf ihrem Wege mit Aetznatron genügend anzureichern. Man lässt daher das Wasser, welches das Aetznatron aufnehmen soll, in die höchststehenden Behälter ein- und aus den tiefstehenden Behältern ausfliessen. Die Grösse der Gefässe und die Flüssigkeits-

zirkulation stehen jedoch in einem derartigen Verhältnisse, dass die aus dem Ueberlaufe (links in Fig. 131) austretende Flüssigkeit nicht in zusammenhängendem Strome, sondern in Tropfen in das nächste Gefäss fällt, da durch einen zusammenhängenden Flüssigkeitsstrom Störung in dem elektrischen Stromkreise verursacht werden würde.

Jedes Zellensystem erfordert eine Spannung von 5 Volt bei einer Stromstärke von 144 Ampere für die einzelne Zelle. Auf jede der Zellen kann man also rund 1 P.S. rechnen, so dass die in den Skizzen dargestellte Anlage 40 P.S. erfordert.

Das entstehende Chlor soll zur Herstellung von Bleichflüssigkeit benutzt werden, für welchen Zweck das Chlor zunächst gekühlt wird, um dann in einen Absorptionsthurm überzutreten, in welchem von oben nach unten durch durchlochte Platten hindurch Wasser rieselt, während durch Aufrechterhaltung eines schwachen Vakuums vermittelst eines Dampfstrahlinjektors das Chlor dem Wasserregen entgegen gezogen wird.

Die aus dem Thurm austretende Chlorlösung sammelt sich in einem geschlossenem Bottich, von welchem aus sie so oft wieder aus dem Thurm gehoben wird, bis sie den gewünschten Chlorgehalt besitzt.

Einen eigenthümlichen Eindruck macht es, wenn Hobart am Schlusse seines Artikels sagt, dass die Anlage nicht mit einer gut geeigneten Dynamo ausgerüstet gewesen sei, da dieselbe statt der verlangten 720 Ampere bei 40 Volt eine Stromstärke von 600 Ampere bei 94 Volt lieferte. Hobart sollte die Ursache für diese Abweichung doch lieber in den Zellen gesucht haben, in denen der Widerstand augenscheinlich höher war, wie man erwartet hatte. Die Dynamo hat sich diesen Verhältnissen ohne Zweifel sehr gut angepasst.

Eycken, Leroy und Moritz haben für die Elektrolyse von Alkali-Chloridlösung Elektrodensysteme konstruirt, in denen die Elektrodenentfernung sehr gering und die Elektrodenoberfläche sehr gross ist, so dass der Elektrolyt in dünnen Schichten durch die Elektrodensysteme cikuliren kann. Näheres in der Deutschen Patentschrift Nr. 114391 vom 20. Juli 1899 und in der Zeitschr. f. Elektroch. 1901. 7. 410.

Um während der Elektrolyse Diffusion und Reststrom zu verhindern, welche durch elektrolytisch abgeschiedene und mehr oder weniger leicht lösliche Gase verursacht werden, versieht Barnes (U. S. A. P. Nr. 641820 vom 23. Januar 1900 und Engl. Pat. Nr. 1457 von 1900) die durch Diaphragmen voneinander getrennten Anoden- und Kathodenräume mit Vakuumapparaten, damit die erwähnten Gase leicht aus den Flüssigkeiten austreten.

Wright's Apparate zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden (D. R. P. Nr. 102774 und 108127 vom 23. Juli 1898) erfordern, nach der Apparatkonstruktion zu urtheilen, die Verwendung verhältnissmässig grosser Quecksilbermengen, wodurch das Anlage- und Betriebskapital einer Fabrik dieses Systemes entsprechend hoch sein müssen.

In einem Apparate von Anderson zur elektrolytischen Gewinnung von Aetznatron (U. S. A. P. Nr. 645055 vom 13. März 1900) ist einer elektrolytischen Zersetzungszelle *A* gegenüber ein Amalgamzersetsungsapparat *B* angeordnet, welche mit ersterer durch Rohrleitungen *C* und *M* in Verbindung steht. Die Rohrleitung *C* ist dazu

Fig. 134.

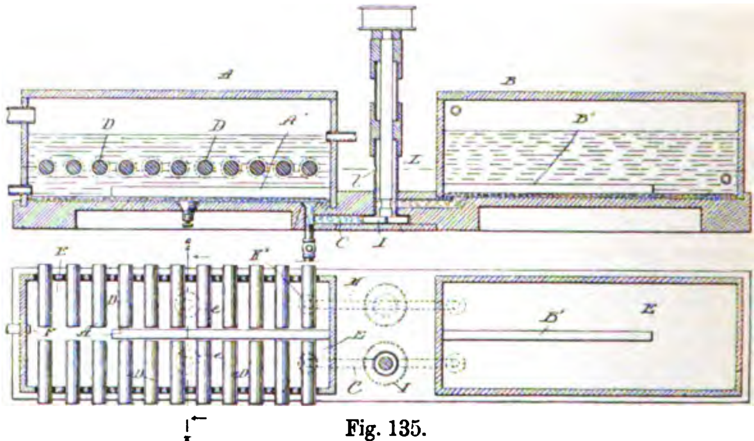


Fig. 135.

bestimmt, das Amalgam von *A* nach *B* zu führen, während die Rohrleitung *M* das von Natrium befreite Quecksilber wieder von *B* nach *A* zurückführt. Um nun das Quecksilber zu einem Kreislaufe in beiden Apparaten zu zwingen, sind auf den Böden derselben Scheidewände *A'B'* vorgesehen, durch welche in beiden Apparaten die Bodenräume und damit die auf den Böden fliessenden Quecksilberschichten **U**-förmig gestaltet werden. Das durch *M* in *A* eintretende Quecksilber muss also um die Scheidewand *A'* herumfliessen, um zu dem Verbindungsrohre *C* zu gelangen. Ebenso wird das in *B* eintretende Amalgam gezwungen, um die Scheidewand *B'* herumzufliessen, um wieder durch *M* nach *A* zurückgeführt zu werden. Um einen lebhaften und doch ruhigen, wellenlosen Fluss des Quecksilbers durch die Apparate zu ermöglichen, sind in den Rohrleitungen *C* Zentrifugalpumpen *I* angebracht. Die Welle der Pumpenflügel

steht in einem Steigerohr, so dass, wenn in Folge Unvorsichtigkeit die eine der Pumpen das Amalgam aus dem Gefässe *A* in Folge zu zu schnellen Ganges vollständig herausholen und Salzlauge hineinpumpen würde, letztere nicht in das Gefäss *B* mit übergedrückt würde. Die Lauge steigt in dem Steigerohr *L* bis über die dort vorhandene Quecksilberschicht und fliesst dann durch Ueberlauföffnungen *l* ab.

Die Anordnung der Anoden, welche aus Kohlestäben *D* bestehen, ist aus den nebenstehenden Fig. 134 und 135 ersichtlich. Die Gefässe sind natürlich mit den erforderlichen Oeffnungen zum Zu- und Abfluss der zu elektrolysirenden Lösung und des Lösungsmittels für Aetznatron, ferner mit Chlor- und Quecksilber-Abführungsrohr versehen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei beschränkter Länge der Elektrolysierzelle *A* mit diesem Apparate recht gute Resultate erzielt werden können.

In Müllers Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode D. R. P. Nr. 113603 sollen die Uebelstände der mit Quecksilber arbeitenden Elektrolysirapparate dadurch beseitigt werden, dass das Quecksilber in vollkommen ruhigem stossfreiem Laufe durch Elektrolysirgefässe und von hier aus durch den Amalgamzersetzungsbehälter geführt wird. Eine ausführliche Beschreibung des Apparates nebst Abbildungen ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 1901. 7. 408 erschienen.

Um in Apparaten zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen das durch das Aufsteigen der zahlreichen feinen Chlorblasen verursachte Schäumen zu verhindern und die Chlorbläschen von der Kathode fern zu halten, setzt Störmer über das Anodensystem seiner Elektrolysirapparate Plattensysteme, wie sie in nebenstehender Figur dargestellt sind. Die Chlorbläschen sammeln sich unter den Hohlräumen der einzelnen Platten und treten unter der obersten in Form dicker Blasen durch die letzte Flüssigkeitsschicht aus. Engl. Pat. Nr. 23040 von 1899.

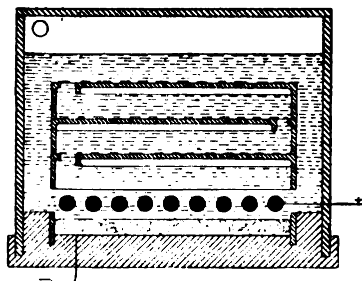


Fig. 136.

Palas und Cotta (Engl. Pat. Nr. 9806 von 1899) wollen die Herstellung von Aetznatron mit derjenigen von Kupfersulfat verbinden, indem sie in einem durch Diaphragmen in Anoden- und

I. Löslichkeitstabelle für wässerige Chlorkaliumlösung in Aetzkali bei 20° C.

1 Liter enthält Gramm KOH	1 Liter enthält Gramm KCl	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	1 Liter enthält Gramm KOH	1 Liter enthält Gramm KCl	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	
10	293	1,185	22,5	440	55	1,365	38,9	
20	285	1,185	22,5	450	53	1,370	39,2	
30	276	1,190	23,0	460	50	1,375	39,5	
40	265	1,192	23,0	470	47	1,380	40,0	
50	255	1,195	23,5	480	44	1,385	40,2	
60	245	1,200	24,0	490	42	1,390	40,6	
70	236	1,200	24,0	500	40	1,397	41,0	
80	226	1,205	24,5	510	38	1,405	41,5	
90	219	1,205	24,5	520	35	1,410	42,0	
100	211	1,210	25,0	530	33	1,415	42,3	
110	205	1,210	25,0	540	31	1,420	42,6	
120	199	1,215	25,5	550	29	1,425	43,0	
130	192	1,215	25,5	560	27	1,430	43,5	
140	185	1,220	26,0	570	25	1,435	43,7	
150	178	1,225	26,5	580	24	1,440	44,0	
160	171	1,225	26,5	590	23	1,445	44,3	
170	165	1,230	27,0	600	22	1,450	44,6	
180	159	1,235	27,5	610	21	1,455	45,0	
190	153	1,240	28,0	620	20	1,460	45,5	
200	148	1,245	28,5	630	18	1,465	45,9	
210	142	1,250	29,0	640	17	1,470	46,2	
220	137	1,255	29,5	650	16	1,475	46,5	
230	133	1,260	30,0	660	15	1,480	46,8	
240	128	1,265	30,5	670	15	1,485	47,0	
250	124	1,270	30,8	680	15	1,490	47,5	
260	120	1,275	31,3	690	15	1,495	47,9	
270	115	1,280	31,7	700	14	1,500	48,2	
280	112	1,285	32,0	710	14	1,505	48,5	
290	108	1,290	32,5	720	13	1,510	48,8	
300	104	1,295	33,0	730	13	1,515	49,1	
310	100	1,300	33,5	740	13	1,520	49,5	
320	96	1,305	34,0	750	13	1,525	49,7	
330	93	1,310	34,2	760	12	1,530	50,0	
340	89	1,315	34,6	770	12	1,535	50,3	
350	85	1,320	35,0	780	12	1,540	50,6	
360	81	1,325	35,5	790	11	1,545	51,0	
370	78	1,330	36,0	800	11	1,550	51,3	
380	74	1,335	36,3	810	10	1,560	51,5	
390	71	1,340	36,7	820	10	1,565	51,8	
400	68	1,345	37,1	830	9	1,570	52,2	Lösung erstarrt bei Berührung
410	64	1,350	37,5	840	9	1,575	52,6	
420	61	1,355	38,0	850	9	1,580	53,0	
430	58	1,360	38,5					

Kathodenräume getrennten Elektrolysirapparate Lösungen von Natriumsulfat im Kathodenraume und Kupfersulfat im Anodenraume mit Kupfer als Anoden und Eisenblechen als Kathoden bei einer Temperatur von 70° elektrolysiren.

Einige für den Betrieb elektrochemischer Alkaliwerke sehr brauchbare Tabellen sind von Winteler in Dieffenbach's Laboratorium der Hochschule zu Darmstadt ausgearbeitet worden. Bekanntlich enthalten die bei der Elektrolyse von Chloralkalien zwecks Her-

II. Löslichkeitstabelle für Chlornatrium in Aetznatron bei 20° C.

1 Liter enthält Gramm NaOH	1 Liter enthält Gramm NaCl	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	1 Liter enthält Gramm NaOH	1 Liter enthält Gramm NaCl	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
10	308	1,200	23,5	330	96	1,340	36,6
20	308	1,210	24,0	340	90	1,345	37,0
30	306	1,215	25,5	350	85	1,350	37,4
40	302	1,225	26,4	360	80	1,355	37,8
50	297	1,230	26,9	370	76	1,360	38,2
60	286	1,235	27,4	380	71	1,365	38,6
70	277	1,240	27,9	390	66	1,370	39,0
80	269	1,245	28,4	400	61	1,375	39,4
90	261	1,250	28,8	410	56	1,380	40,0
100	253	1,250	28,8	420	52	1,385	40,2
110	244	1,252	29,0	430	48	1,390	40,6
120	236	1,252	29,0	440	45	1,395	41,0
130	229	1,260	29,7	450	42	1,400	41,5
140	221	1,265	30,2	460	39	1,405	41,9
150	213	1,270	30,6	470	37	1,410	42,0
160	205	1,275	31,1	480	34	1,415	42,3
170	197	1,275	31,1	490	32	1,420	42,6
180	189	1,280	31,5	500	30	1,425	43,0
190	181	1,285	32,0	510	28	1,430	43,5
200	173	1,290	32,4	520	27	1,435	43,7
210	165	1,295	32,8	530	27	1,440	44,0
220	159	1,295	32,8	540	26	1,445	44,3
230	152	1,300	33,3	550	26	1,450	44,6
240	146	1,303	33,5	560	25	1,450	44,6
250	139	1,305	33,7	570	24	1,455	45,0
260	134	1,310	34,2	580	23	1,460	45,5
270	129	1,315	34,6	590	23	1,465	45,9
280	124	1,320	35,0	600	22	1,470	46,2
290	118	1,325	35,4	610	21	1,475	46,5
300	112	1,330	35,8	620	20	1,480	46,8
310	107	1,333	36,0	630	19	1,485	47,0
320	101	1,335	36,2	640	18	1,490	47,5

stellung von Aetzalkalien sich ergebenden Lösungen noch unzersetzte Chloralkalien neben Aetzalkalien. Es handelt sich daher bei der weiteren Verarbeitung derselben darum, die erstgenannten von den letzteren durch Eindampfen zu trennen. In welcher Weise sich hierbei Chlorkalium von Aetzkali und Chlornatrium von Aetznatron abscheidet, wird von den beistehenden Tabellen I und II wiedergegeben.

Dieselben können zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Hier einige Winke: Vorerst kennt der Chemiker durch blosse Gewichtsbestimmung den Reinheitsgrad seiner elektrolytischen Lauge;

III. Löslichkeitstabelle für Natriumchlorat in Natriumchlorid bei 20° C.

Gramm NaCl im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	Gramm NaCl im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
5	668	1,426	43,1	155	432	1,377	
10	661	1,424		160	423	1,374	39,4
15	653	1,423		165	414	1,372	
20	645	1,421		170	403	1,369	39,0
25	638	1,419	42,7	175	393	1,365	38,6
30	630	1,418		180	382	1,362	38,4
35	622	1,417		185	371	1,359	38,2
40	615	1,415	42,3	190	360	1,355	37,8
45	607	1,414		195	349	1,350	37,4
50	599	1,412		200	338	1,345	37,0
55	590	1,411	42,0	205	326	1,340	36,6
60	582	1,409		210	315	1,335	36,2
65	574	1,408		215	302	1,330	35,8
70	566	1,406		220	287	1,324	35,4
75	559	1,405	41,6	225	271	1,319	35,0
80	551	1,404		230	257	1,313	34,4
85	544	1,402		235	243	1,307	34,0
90	537	1,401	41,2	240	228	1,301	33,4
95	529	1,399		245	211	1,295	32,8
100	522	1,398		250	197	1,289	32,4
105	514	1,396	40,8	255	184	1,283	31,7
110	507	1,394		260	170	1,276	31,2
115	499	1,392		265	150	1,270	30,6
120	491	1,391	40,5	270	135	1,263	30,0
125	484	1,389		275	120	1,256	29,4
130	476	1,387		280	105	1,249	28,7
135	467	1,385	40,1	285	91	1,241	28,0
140	459	1,383		290	78	1,235	27,4
145	451	1,381		295	67	1,226	26,5
150	442	1,379	39,8	300	55	1,217	25,7

sodann aber kann nach den Tabellen die Wassermenge bestimmt werden, welche beim Verdampfen von einem bestimmten Konzentrationsgrad auf einen andern zu entfernen ist.

Ist beispielsweise (um das Rechenexempel zu nehmen, welches Herr L. Kaufmann neulich in der Züricher Jahresversammlung vorgebracht hat) eine 7prozentige Aetznatronlösung auf 40° Beaumé einzudampfen, so handelt es sich ganz darum, wieviel Kochsalz neben dem Aetznatron vorhanden ist, um die zu entfernende Wassermenge bestimmen zu können, und es darf nicht einfach angenommen werden, dass 7 % Aetznatron vorhanden sind und folglich der Rest verdampft werden müsse. Es würde diese Berechnung zu einem weit grösseren Dampfverbrauch führen, als thatsächlich vorhanden ist. Das vorhandene Kochsalz braucht zur Abscheidung keinen Dampf, sondern fällt bei steigender Konzentration einfach aus.

Sagen wir also, eine 7prozentige Aetznatronlösung würde nebenbei 277 g Kochsalz enthalten. Wird dieselbe nun auf 40° Beaumé verdampft, so enthält sie bei dieser Konzentration 410 g NaOH neben 56 g NaCl pro Liter. Um ein Liter Lauge von 40° Beaumé zu erhalten, sind aber 5,86 Liter 7prozentige Lauge erforderlich. Dieselben enthalten ursprünglich 1623 g Kochsalz, wovon 1567 g = 735 ccm beim Eindampfen auf die genannte Konzentration ausfallen. Es bleiben also zu verdampfen, da auch noch 1 Liter Endflüssigkeit übrig bleibt, nur 4,125 Liter Wasser.

IV. Löslichkeitstabelle für Kaliumchlorat in Chlorkalium bei 20° C.

Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
0	71,1	1,050	6,7	130	23,5	1,103	13,0
10	58	1,050	6,7	140	22,5	1,108	13,6
20	49	1,050	6,7	150	21,5	1,113	14,5
30	43	1,050	6,7	160	21,0	1,119	15,3
40	39,5	1,054	7,3	170	20,5	1,124	16,0
50	36,5	1,058	7,7	180	20,0	1,130	16,5
60	34	1,064	8,6	190	20,0	1,135	17,1
70	32	1,070	9,4	200	20	1,140	17,7
80	30	1,075	10,0	210	20	1,145	18,3
90	28	1,081	10,7	220	20	1,150	18,8
100	27	1,086	11,3	230	20	1,156	19,3
110	25,5	1,091	12,0	240	20	1,161	19,8
120	24,5	1,098	12,5	250	20	1,168	20,7

Weiter sind die Tabellen von einigem Werth in kaufmännischer Beziehung zur Berechnung der ökonomisch günstigsten Konzentration der Laugen bei Absatz in bestimmte Entfernungen und bei bestimmten Kohlepreisen. Ist Aetzlauge in grösserer Verdünnung verwendbar, wie beispielsweise zur Seifenfabrikation, zum Mercerisiren von Geweben etc., so wird es bei hohen Kohlepreisen und kleinen Distanzen oft vortheilhafter sein, einen gewissen Prozentsatz Kochsalz zu verlieren, als die Konzentration möglichst hoch zu treiben, — um so eher, als bei Verwendung zur Seifenfabrikation wohl noch eine Rückvergütung des in den Laugen belassenen Kochsalzes zu erwarten ist.

Umstehend sind noch die Löslichkeitsverhältnisse für die Alkalichlorate in den entsprechenden Alkalichloriden angegeben worden (vergl. Tabelle III und IV).

Die Firma H. & W. Pataky giebt in ihrer deutschen Patentschrift Nr. 114219 vom 22. August 1899 und ihrer englischen Patentschrift Nr. 1831 von 1900 ein Verfahren zur Vereinigung des bei der Elektrolyse von Chloriden erhaltenen Chlors und Wasserstoffes an, bei welchem jede Gefahr einer Explosion ausgeschlossen sein soll. Wasserstoff und Chlor werden gleichzeitig in molekularem Verhältniss oder mit einem Ueberschuss von Wasserstoff (Ueberschuss von Chlor würde werthlose chlorhaltige Salzsäure ergeben) durch grob gepulverte Kohle geleitet, die sich in einem Thonkessel befindet. Der Thonkessel wird zu Anfang erwärmt, um die Reaktion einzuleiten, später, wenn die Reaktionswärme merkliche Erhitzung hervorbringt, wird er gekühlt. Die Kohle absorbirt den entstehenden Chlorwasserstoff sofort, wodurch Explosionserscheinungen vermieden werden. Der Vorgang kommt nicht zum Stillstand, wenn die Kohle mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, sondern die Kohle giebt in dem Maasse das Gas ab, wie es neu gebildet wird.

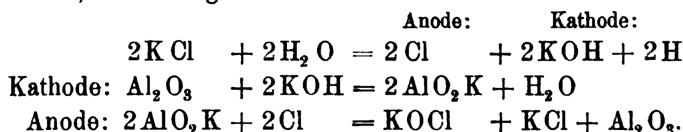
Für die Geschichte der elektrolytischen Chloratdarstellung sind einige Angaben von Birger Carlson von Interesse, welche wir seinem im November 1900 vor der Ortsgruppe Frankfurt der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage über die elektrochemische Industrie Schwedens entnehmen (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 471). Es war bisher allgemein die Ansicht verbreitet, dass die Superphosphat Aktiebolag in Mansboe die Chlorate, deren Fabrikation sie seit 1894 im elektrochemischen Grossbetriebe aufgenommen hatte, nach dem Verfahren von Gall und Montlaur, also mit Diaphragmen herstelle. Dies trifft augenscheinlich nicht zu, da man nach Angabe von B. Carlson in Mansboe ein Verfahren von O. Carlson (schwed. Pat. Nr. 3614 vom 15. November 1890) benutzt. Das Patent von

Carlson betrifft die Darstellung von Hypochloriten und Chloraten durch Elektrolyse einer alkalischen Chloralkalilösung in einer elektrolytischen Zelle ohne Diaphragma, also nach dem Verfahren, das man hier in Deutschland Oettel zuschreibt. Ungefähr zu derselben Zeit, als Oettel seine so verdienstvolle Abhandlung veröffentlichte, wurde die Fabrik in Mansboe zuerst mit ca. 2000 PS. in Betrieb gesetzt. Seit 1892 war eine kleinere Versuchsfabrik in Gäddviken in Betrieb. Das erste praktisch verwendbare Verfahren, Kaliumchlorat in diaphragmenlosen Zellen herzustellen, rührt also von Herrn O. Carlson her und gebührt ihm die Priorität der Erfindung. In derselben Patentschrift von 1890 ist auch angegeben, dass die Elektrolyse auch in einer mit Kalkmilch (von Kellner in Deutschland 1896 patentirt) oder mit Carbonaten (Bicarbonaten, Schuckert & Co. 1896 in Deutschland patentirt) versetzten Chlorkalilösung mit Vortheil vorgenommen werden kann. Uebrigens dürfte man wohl nirgends mehr nach der Methode von Gall und Montlaur arbeiten, sondern die Elektrolyse wird wahrscheinlich in allen Chloratfabriken ohne Diaphragma vorgenommen.

Landin berichtet in einem Vortrage vor der Abtheilung für Chemie und Bergwissenschaften des schwedischen Ingenieurvereins über die bisher bekannten Methoden der Chloratgewinnung und über die Entwicklung der elektrolytischen Chloratindustrie Schwedens. Ein eingehendes Referat über diesen Vortrag findet sich in der Z. f. Elektrochemie, **6**. 480. Es sei daraus nur hervorgehoben, dass Landin, nach Versuchen, welche er in Gemeinschaft mit Rudolphs ausgeführt hat, schon vor Müller (vergl. Z. f. Elektrochemie, 1899, **5**. 469) den Zusatz von Metallverbindungen, deren Metalle leicht ihre Valenz ändern, zur Verhinderung der Hypochloritbildung empfohlen hat. In dem schwedischen Patente Nr. 8820 vom 24. November 1897 von Landin und Rudolphs ist z. B. die Chromsäure, welche auch in Müller's Untersuchungen mit eingezogen war, ausdrücklich unter den bezeichneten Metallverbindungen mit genannt.

Die unerwünschten Nebenreaktionen bei der Elektrolyse von Alkalichloriden zum Zwecke der Chloratbildung will Imhoff (D. R. P. Nr. 110420 vom 29. März 1898) durch Zusätze von Oxyden beseitigen, welche je nach den Umständen sauren oder basischen Charakter äussern. Als derartige Oxyde nennt er das Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd, Bortrioxyd u. s. w. Versuche haben ergeben, dass z. B. durch Zusatz von Aluminiumoxyd die Wasserzersetzung ganz wesentlich eingeschränkt wird; sie entspricht z. B. unter sehr langsamem Ansteigen nach mehr als neunstündiger Versuchsdauer 21,4 % der

Stromstärke, während sie unter sonst gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Aluminiumoxyd nach etwas über vierstündiger Versuchsdauer 35,2 % der Stromstärke entsprach. In welcher Weise die elektrolytischen Vorgänge durch den Zusatz von Aluminiumoxyd beeinflusst werden, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; der Erfinder erklärt jedoch die Reaktionen, welche wahrscheinlich bei der Darstellung von Bleichsalzen unter Mitwirkung des Aluminiumoxydes auftreten, durch folgende Formeln:



Anode: Kathode:

$$2KCl + 2H_2O = 2Cl + 2KOH + 2H$$

$$\text{Kathode: } Al_2O_3 + 2KOH = 2AlO_2K + H_2O$$

$$\text{Anode: } 2AlO_2K + 2Cl = KOCl + KCl + Al_2O_3.$$

Man verwendet am zweckmässigsten eine Lösung, die 15 bis 25 % KCl enthält und die bei 1,5 % KOH mit etwa 2 % Al_2O_3 versetzt ist; Alkalität wie auch Temperatur richten sich jedoch nach dem Zwecke der Elektrolyse derart, dass man beide niedrig nimmt zur Gewinnung von Bleichsalzen, höher für Chlorate. Da nach stattgefundener Konzentration der Lauge an Bleichsalzen die Wasserzersetzung, die sich durch Entweichen gleichwerthiger Mengen Wasserstoff und Sauerstoff zeigt, bei hoher Anodenstromdichte nicht wesentlich steigt, so ist es bei entsprechender Anodenkonstruktion möglich, mit Dichten bis zu 5000 Ampere per qm zu arbeiten.

Wegen näherer Einzelheiten sei auf die Patentschrift, bezw. das ausführliche Referat über dieselbe in der Z. f. Elektrochemie **6**. 550, verwiesen.

Ueber die *Entwicklung der elektrochemischen Alkaliindustrie* hat uns *Lunge* schon im Jahre 1896 (Z. f. angew. Chemie 1896, 517, vergl. auch dieses Jahrbuch, **3**. 264) werthvolle geschichtliche Mittheilungen gemacht. Es steht hiernach wohl ausser jedem Zweifel, dass eine *elektrochemische Alkaliindustrie zuerst in Deutschland entstanden* ist und hier festen Fuss gefasst hat. Wir widerholen nur kurz, dass die erste Anlage der jetzigen Gesellschaft *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* bereits im Jahre 1890 in Griesheim mit 200 PS. in Betrieb gesetzt worden ist und seither ununterbrochen gearbeitet hat. Sie wurde im Jahre 1892 aufs doppelte vergrössert, richtete darauf eine neue, im Herbst 1894 in Betrieb gesetzte Anlage in Griesheim ein, welche ebenfalls kurze Zeit nachher (1895) aufs doppelte gebracht wurde. Um dieselbe Zeit wurde in Bitterfeld von anderer Seite, nämlich von der Gesellschaft *Elektrochemische Werke Bitterfeld* eine zweite grosse Anlage

in Betrieb gesetzt, welche über etwa 2000 PS. verfügte. Sie arbeitete nach einem von Kiliani, Rathenau und Suter ausgearbeiteten Verfahren, erbaute bald darauf eine neue grosse Anlage in Rheinfelden, wohin dann der ganze Betrieb verlegt werden sollte, um die Bitterfelder Anlage für andere Zwecke verfügbar zu machen. Letztere Anlage sollte im Jahre 1898 im Betrieb kommen. In demselben Jahre kam dann zwischen der chemischen Fabrik Griesheim und den elektrochemischen Werken Bitterfeld und Rheinfelden ein Abkommen zu stande, wonach die erstgenannte Firma den Betrieb sämmtlicher diesen Gesellschaften gehöriger Alkali- und Chlorfabriken auf gemeinschaftliche Rechnung übernahm. Die Gesellschaft führt nun den Namen Chemische Fabrik Griesheim-Elektron und arbeitet auf ihren Anlagen mit Dampfkräften im Gesammtbetrage von 4000 PS., während ihr in Rheinfelden noch Wasserkräfte von 3000 bis 4000 PS. zur Verfügung stehen. Alle diese Werke, sowie auch die Deutschen Solvay-Werke zu Osternienburg, welche jetzt mit 1000 PS. arbeiten, hatten naturgemäss in erster Linie die Verarbeitung von Chlorkalium aufgenommen. Das elektrochemische Aequivalent des Kaliums ist wesentlich höher wie das des Natriums und stehen auch die Kaliumverbindungen in weit höherem Preise wie diejenigen des Natriums. Während die Solvay-Werke anfangs nach Castner arbeiteten, sind dieselben jetzt zu einem von der Firma Solvay & Co. selbst ausgearbeiteten, von Castners Methode prinzipiell verschiedenen Verfahren übergegangen.

Die erste deutsche Fabrik, welche die Verarbeitung von Natriumchlorid aufnahm, war die lothringische Gesellschaft Société Anonyme des Anciennes Salines Dominales de l'Est. Sie arbeitet nach einem deutschen Patente Nr. 82352 vom 28. August 1894 unter Benutzung einer mit Marmordiaphragmen versehenen Zelle (vergl. dieses Jahrbuch **2**. 278).

Als zweite elektrolytische Aetznatron- und Chlorfabrik nahm die Badische Anilin- und Sodafabrik nach dem Verfahren Griesheim-Elektron den elektrochemischen Betrieb in Ludwigshafen auf. Letztere arbeitet mit 1300 PS.

Der Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. hat ein kleines Aetznatronwerk in Schenkenzell im Schwarzwalde errichtet.

Die A.-G. Chemische Fabrik Buckau, welche eine Versuchsanlage in Ammendorf eingerichtet hatte, scheint weniger erfolgreich gewesen zu sein, wie die vorgenannten Werke.

Die Vereinigten Chemischen Fabriken A.-G. Leopoldshall fabriziren Kaliumchlorat. Eine Zeit lang wurde hier auch

der Wasserstoff aufgefangen und in Flaschen komprimirt zum Verkauf gebracht.

Die Konsolidirten Alkaliwerke Westeregeln haben ausser dem Aetzkali- und Chlorbetrieb auch die elektrolytische Bromgewinnung nach einem Verfahren von Wünsche aufgenommen (vgl. Brom).

Von den **englischen** elektrochemischen Alkaliwerken scheint die Castner-Kellner Alkali-Company zu Weston Point die erfolgreichste gewesen zu sein. Sie hat sich auf einen Gesammtbetrieb von 4000 PS. eingerichtet. Ob die ganze Anlage schon in Betrieb ist, darüber fehlen nähere Nachrichten.

Die Elektrochemical Co. zu St. Helens Lancanshire hatte eine Anlage von 5000 PS. projektirt, musste aber sehr bald nach der ersten Inbetriebsetzung beträchtliche Opfer bringen für die Auswechslung unvortheilhaft arbeitender Maschinen und ist nach den anfänglichen hochoptimistischen Berichten während der letzten Jahre sehr schweigsam geworden.

Es ist eigenthümlich, dass das Verfahren von Hargreaves und Bird, welches vom theoretischen und praktischen Standpunkte aus sehr viel Interessantes bietet, verhältnissmässig lange Zeit gebraucht hat, um gerade in England Aufnahme in die Praxis zu finden. Nachdem man mit einer kleinen Versuchsanlage von 20 PS. längere Zeit gearbeitet und die Gesellschaft St. Gobain für Frankreich die Patente erworben hatte, ist erst während der Drucklegung dieses Berichtes die erste der Electrolytic Alkali Company gehörige Fabrik zu Middlewich mit Erfolg in Betrieb gekommen.

Die Commercial Development Corporation zu London, welche die Rhodin-Patente ausbeuten wollte, scheint ebenfalls noch zu keinem befriedigenden Resultate gekommen zu sein. Wir haben ja in früheren Bänden dieses Jahrbuches schon darauf hingewiesen, dass der Apparat von Rhodin eine ziemlich plumpe Copie eines der Kellner'schen Apparate ist, ohne dass damit irgendwie eine Verbesserung der letzteren erzielt worden wäre.

In mehreren Mittheilungen, auch Berichten über die letzte Pariser Weltausstellung wird die Firma Brunner, Mond & Co. zu Northwich als elektrochemischer Alkalifabrikant genannt. Dies ist unzutreffend. Diese Firma fabrizirt nach wie vor nach dem Ammoniaksoda-Verfahren. Zur Verwerthung ihrer Chlorcalciumlaugen hat sie jedoch die elektrolytische Zinkgewinnung mit aufgenommen, wobei die Chlorcalciumlaugen zur Chlorzinkfabrikation Verwendung finden. Es wird auf diese Weise unter Vermittelung von Zinkerzen nun auch das Chlor des Ammoniaksodaprozesses, welches bisher als werthloses Chlorcalcium abging, gewonnen.

Sehr lebhaft hat sich die Alkali- und Chlorindustrie in **Frankreich** entwickelt, was ja bei dem Reichthum an Wasserkräften ganz naturgemäss erscheint. Während in Deutschland die Aetzkali- und Chlorgewinnung zuerst fabrikmässig betrieben wurde, war es in Frankreich die Chloratfabrikation, für welche nach Vorversuchen in einer Versuchsfabrik zu Villers-sur-Hermes im Jahre 1889 eine grosse Fabrik zu Vallorbes in der Schweiz mit 3000 PS. von der Société d'Electrochemie, Paris nach dem Verfahren von Gall und Montlaur in Betrieb gesetzt wurde. Dieselbe Gesellschaft baute dann später ein zweites Werk bei Saint Michel de Maurienne in Savoyen, wo eine Kraft von 4500 PS. zur Verfügung steht. Auch diese Gesellschaft wird wohl kaum mehr nach dem ursprünglichen, in der englischen Patentschrift Nr. 4686 von 1887 beschriebenen Verfahren arbeiten, da ja durch mehrere interessante Arbeiten inzwischen nachgewiesen ist, dass man die Diaphragmen aus den elektrolytischen Chloratapparaten nicht nur ohne Nachtheil, sondern sogar vortheilhaft weglassen kann. Es ist ja leicht begreiflich, dass die Société d'Electrochimie die ganze Kraft von 7500 PS. ihrer beiden Werke nicht ausschliesslich zur Chloratfabrikation verwendet; sie hat es für zweckmässig gefunden, die Fabrikation von Calciumcarbid, Kaliumpermanganat, Alkaliperkarbonaten, Phosphor, Chrom, Mangan, Titan und zahlreicher Legirungen der genannten Metalle mit aufzunehmen. Sie arbeitet hierbei nicht nur direkt elektrolytisch, sondern theilweise auch indirekt, indem sie die schwerer schmelzbaren Metalle wie Chrom durch Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt gewinnt.

Eine zweite Gesellschaft, Corbin & Co., hat sich seit dem Jahre 1896 ebenfalls mit grossen Kraftmitteln auf die Chloratfabrikation geworfen. Sie besitzt Wasserkräfte bei Chedde von etwa 12000 PS. und erzeugt mit 8000 PS. jährlich 3000 Tonnen Kaliumchlorat und 1000 Tonnen andere Chlorate wie Natriumchlorat und verschiedene Perchlorate. 1500 PS. dieses Werkes sind für Calciumcarbid reservirt, dessen Jahresproduktion vorläufig etwa 1000 Tonnen betrug. Eine zweite dieser Gesellschaft gehörende Wasserkraft zu Lancey, über deren Grösse uns keine Angaben vorliegen, wird gegenwärtig nur zur Bleicherei von Bisulfit-Cellulose benutzt. Die Produktion dieses Werkes an gebleichter Cellulose beträgt 4000 Tonnen jährlich.

Die älteste der chemischen Aetznatronfabriken ist La Volta, Société Lyonnaise de l'Industrie Electro-Chimique. Sie arbeitet nach einem der Firma Outhenin, Chalandre Fils & Cie.

patentirten Apparate, über welchen wir schon auf Grund des Engl. P. Nr. 15906 in Band 1 dieses Jahrbuches, Seite 211 berichtet haben. Ein Referat über die inzwischen an diesem Apparate gemachten Verbesserungen findet sich vorstehend. Die ersten Versuche mit diesem Verfahren in grossem Maassstabe wurden im Jahre 1897 von einer für diese Studien gegründeten Gesellschaft, der Société d'Etudes Electro-Chimiques in einer Versuchsanlage in Genf gemacht, nach deren günstigem Ausfall zuerst eine schweizer Gesellschaft, La Volta Suisse, gegründet wurde, welche noch jetzt mit etwa 1000 PS. des Genfer Elektricitätswerkes in Chèvres bei Genf arbeitet. Es wurde dann bei Moutier eine grosse Alkalifabrik mit einem Kraftaufwande von 25000 PS. erbaut, welche noch im Jahre 1900 in Betrieb kommen sollte.

Von der Compagnie de Fives Lille und der durch sie gegründeten Compagnie Générale d'Electrochimie sind weitere Werke zu La Motte-Brun mit 3000 PS. und zu Moutier mit 6000 PS. in Ausführung genommen. Dieselben arbeiten nach dem Verfahren Griesheim-Elektron.

Die Société Industrielle de Produits Chimiques, Paris hat eine vorläufig mit Dampfkraft betriebene Anlage von 1300 PS., deren elektrische Einrichtung von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. geliefert sind, für Aetznatron und Chlorkalk bestimmt; ebenso die Société Soudières Electrolytiques, welche von einer verfügbaren Wasserkraft bei Gavet vorläufig 3000 PS. auch für Aetznatron und Chlor ausgebaut hat, während ihr 6000 PS. zur Verfügung stehen.

Während die norwegischen Wasserkräfte vorwiegend für Calciumcarbid bestimmt sind, hat sich in **Schweden** auf den Werken der Superphosphat Aktiebolag zu Mansboe eine Chloratindustrie in bedeutendem Umfange entwickelt. Die Gesellschaft hat einstweilen 4000 PS. ihrer Wasserkräfte ausgebaut und befindet sich die erste Anlage seit 1894 in glattem Betrieb. Sie arbeitet, wie wir schon oben festgestellt haben, nach einem Verfahren von Oskar Carlson.

Ausserdem wurde im Jahre 1889 eine kleine Fabrik bei Alby für Chlorat in Betrieb gesetzt, während eine dritte Fabrik bei Bengtsfors Aetznatron und Chlor herstellt.

Trotzdem Kellner, der Erfinder der zu den besten zählenden Elektrolysirapparate, ein Oesterreicher ist und seit langer Zeit für die Entwicklung der elektrochemischen Alkaliindustrie arbeitet, ist in **Oesterreich** in Folge der Schwierigkeiten in der Erlangung von

Konzessionen die Entwicklung dieser Industrie ziemlich im Rückstande. Das Konsortium für elektrochemische Industrie zu Wien, konnte z. B. eine auf 4500 PS. veranschlagte Wasserkraft bei Golling bis heute noch nicht, wie anfangs beabsichtigt, für ein elektrochemisches Alkaliwerk verwerthen. Die erste Anlage nach Kellner's System wurde nun endlich im Anschluss an die Wasserkraft der Bosnischen Elektricitäts-A.-G. zu Jajce erbaut und zwar vorläufig mit 1500 PS. Die elektrischen Anlagen hierzu wurden von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg geliefert.

Die Oesterreichische Sodafabrik Hruschau ist ebenfalls seit einiger Zeit zu elektrolytischem Betriebe übergegangen; sie erhielt die elektrischen Einrichtungen von der Elektricitäts-A.-G. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Der Oesterreichische Verein für elektrochemische und metallurgische Produktion zu Aussig hat nach eignem Verfahren seit einigen Jahren ebenfalls die elektrochemische Aetznatron- und Chlorgewinnung aufgenommen. Man erhält unter Vermeidung von Diaphragmen die Trennung der anodischen und kathodischen Produkte durch spezifisch verschieden schwere Flüssigkeitsschichten aufrecht (vergl. dieses Jahrbuch **6**, 359).

Russland besitzt bis jetzt nur eine elektrochemische Alkalifabrik, nämlich diejenige der A.-G. „Elektricität“, Warschau, welche eine mit 1500 Dampf PS. arbeitende Fabrik in Zomskowice errichtet hat. Es wird dort nach dem Verfahren der Elektrochemischen Werke Bitterfeld gearbeitet.

In der **Schweiz** sind die meisten Wasserkräfte für die Carbidfabrikation bestimmt worden. Ausser dem Chloratwerke der Société d'Electrochimie zu Vallorbes, welches mit 3000 PS. arbeitet, existiren thatsächlich keine grossen Alkaliwerke dort; denn die Gesellschaft für elektrochemische Industrie zu Turgie im Aargau arbeitet vorläufig nur mit 500 PS.; das Werk der Volta Suisse bei Genf war gewissermaassen nur Versuchsstation für die Lyoner Gesellschaft La Volta, obwohl sie mit 1000 PS. arbeitet. Die Usine des Produits Chimiques zu Monthey endlich arbeitet mit 1200 PS. auf Aetznatron und Chlor.

Eine **spanische** Fabrik, die Sociedad Electroquimica de Flix zu Barcelona hat ihre elektrischen Einrichtungen von der Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. bezogen. Sie will eine Wasserkraft von 2100 PS. für Alkali- und Chlorfabrikation ausnutzen.

Deutsche Patente.

Blumenberg, Darstellung von Bleioxyd. Nr. 109823.

Street, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung v. Chromoxyd. Nr. 109824.

Strecker und Strecker, Verwendung von substanziell verschiedenen Elektroden bei elektrolytischen Prozessen. Nr. 109971.

Goldschmidt, Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäure-Anhydrit. Nr. 110174.

Dr. Rickmann & Rappe, Verfahren zur Herstellung von Fluornatrium. Nr. 110250.

Imhoff, Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. Nr. 110420.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Rössler, Verfahren zur Herstellung nahezu sodafreien Cyannatriums. Nr. 111154.

Wieczorek, Verfahren zur Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken. Nr. 111639.

Bradley und Jacobs, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Baryumoxyd und Baryumsulfid im elektrischen Ofen. Nr. 111667.

Projahn, Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien alkalischen Erden oder deren Aluminaten. Nr. 112173.

Hargreaves, Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 113055.

Mace, Ofen zur Herstellung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid. Nr. 112988.

Müller, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. Nr. 113603.

Klaudy und Efrem, Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse. Nr. 113705.

Leede, Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 113674.

Wilton, Verfahren zum Reinigen von Alkalicyaniden. Nr. 113675.

Schroeder & Stadelmann, Verfahren zur Herstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden. Nr. 113706.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 113932.

Grossmann, Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Hydrosulfiten. Nr. 113949.

H. & W. Pataky, Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Nr. 114219.

A.-G. für Zinkindustrie vorm. Grillo, Verfahren zur trocknen Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen. Nr. 115333.

Naef, Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. Nr. 115249.

Clemm, Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. Nr. 115250.

Boehringer & Söhne, Verfahren zur Darstellung von Chromoxydsalzen. Nr. 115463.

Rigg, Verfahren zur Gewinnung, bezw. zum Abscheiden von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniakcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. Nr. 115972.

Frank und Caro, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 116087.

Frank und Caro, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 116088.

Société Anonyme Suisse de l'Industrie Elektrochimique „Volta", Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösuugen. Nr. 116411.

Rienecker & Schmeisser, Verfahren zur Darstellung von Fluoralkali-, bezw. Kieselfluoralkalisalzen. Nr. 116848.

Hartenstein & Weber, Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofenprozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. Nr. 116849.

Acker, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 117358.

Yarnold, Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektricität. Nr. 117563.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rössler, Verfahren zur Darstellung von Alkaliamid. Nr. 117623.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrats aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung. Nr. 117748.

Englische Patente.

Warner, Wade & Fox, Calciumcarbid. Nr. 2497 von 1899.

Wilton, Cyanide. Nr. 24307 von 1899.

Spence, Titanverbindungen. Nr. 4183 von 1899.

Lumiere, Natriumpersulfat. Nr. 25081 von 1899.

Bunn und Gase, Bleioxyd und Bleiweiss. Nr. 25130 von 1899.

Jaeger, Zinnoxyd. Nr. 12910 von 1899.

Lühne, Ofen zum Glasschmelzen. Nr. 24148 von 1899.

Pataky, Verfahren zur Herzstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Nr. 1831 von 1900.

Palas & Cotta, Verfahren zur Gewinnung von Kupfer- und anderen Metallsulfaten. Nr. 9806 von 1899.

Projahn, Verfahren zur Gewinnung von Alkali- und Erdalkalihydraten neben Aluminaten. Nr. 6790 von 1899.

Matthews & British Aluminium Co., Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kryolith. Nr. 11963 von 1899.

Matthews & British Aluminium Co., Gewinnung von Titansäure. Nr. 11964 von 1899.

Thofern, Verfahren und Apparat zur Oxydation von Verbindungen der Metalle Kupfer, Blei u. a. Nr. 2290 von 1900.

Efrem & Klaudy, Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Substanzen. Nr. 14339 von 1899.

Bilbie & Wanklyn, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 8311 von 1899.

Roubertie, Alkali und Chlor aus Alkalichloriden. Nr. 23340 von 1899.

Wollaston, Apparat zur Herstellung von Calcium- und Magnesiumcarbid. Nr. 15306 von 1899.

Sinding-Larsen, Herstellung chemischer Verbindungen mit Hülfe von Wechselstrom. Nr. 7198 von 1900.

Rathenau, Calciumcarbid. Nr. 6038 von 1900.

Grossmann, Cyanide und Ferrocyanide. Nr. 24011 von 1899.

Grauer, Apparat für elektrochemische und elektrothermische Schmelzprozesse, besonders zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 16824 von 1899.

Alder, Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden. Nr. 13531 von 1900.

Spence, Shearer & Craig, Herstellung von Alkali-Bichromat. Nr. 11847 von 1900.

Roepper, Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Alkali und Erdalkali-Hydraten. Nr. 14899 von 1900.

Voelker, Elektrisches Verschmelzen von Glas. Nr. 12672 und 12673 von 1900.

Moore, Allen, Ridlon & Quincy, Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Alkali-Hydraten und Chlor. Nr. 4269 von 1900.

Jaubert, Herstellung der Hydrate von Erdalkali-Peroxyden. Nr. 10630 von 1900.

Luckow, Gewinnung von Alkali-Hydraten. Nr. 20925 von 1899.

Jaubert, Calcium-, Baryum-, Magnesium-Peroxyde. Nr. 17460 von 1900.

General Electro-Chemical Co., Verfahren zur Gewinnung von Poliermaterial aus Bauxit. Nr. 16529 von 1900.

Amerikanische Patente.

Hess, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Chlorzink. Nr. 640908.
Richards & Roepper, Gewinnung von Metallcarbonaten durch Elektrolyse. Nr. 644779.
Anderson, Apparat zur Gewinnung von Aetznatron. Nr. 645055.
Rhodin, Zerlegung von Alkalisulfaten. Nr. 646313.
Hazard-Flamand, Apparat zur Elektrolyse von Alkalilösungen. Nr. 646281.
Chalandre, Colas und Gerard, Elektrolysierapparat. Nr. 647217.
Yvonneau, Verarbeitung von Calciumcarbid. Nr. 648348.
Steinhart, Vogel & Fry, Wasserfreies Zinkchlorid. Nr. 648809.
Acker, Alkali und Chlor. Nr. 649565.
Fitzgerald, Gegenstände aus Carborundum. Nr. 650234 und 650235.
Hewes, Calciumcarbid. Nr. 651167.
Street, Chromoxyd. Nr. 651396.
Dziuk, Cyanide. Nr. 651346.
Zimmermann und Prenner, Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 651916.
Hargreaves, Reinigung und Anreicherung von Salzsole für elektrolytische Zellen. Nr. 652846.
Entz, Alkaligewinnung. Nr. 652761.
Mactear, Cyanide. Nr. 654406.
Rigg, Zinkoxyd und Zinkcarbonat. Nr. 654804.
Horry, Calciumcarbid. Nr. 656156.
Jacobs, Erdalkalisilicid. Nr. 656353.
Doolittle, Carbide. Nr. 656599 und 656600.
Jacobs, Siliciumwasserstoff. Nr. 656354.
Rothberg, Aluminiumoxyd. Nr. 657453.
Naef, Herstellung von Alkali. Nr. 658576 und 658723.
Edser, Apparate zur Elektrolyse von Alkalisalzen. Nr. 659655.
Lumiere, Natriumpersulfat. Nr. 659820.
Höpfner, Zinkchlorit. Nr. 663759.
Morehead, Calciumcarbid. Nr. 664334.

Organische Verbindungen.

Bei den ziemlich zahlreichen Untersuchungen des letzten Jahres auf dem Gebiete der Elektrochemie organischer Stoffe handelt es sich ausschliesslich um den weiteren Ausbau bereits seit längerer Zeit in Angriff genommener Arbeitsrichtungen. Dies hat wesentlich zu Fortschritten präparativer Art geführt, so dass heute schon eine beträchtliche Anzahl von Kohlenstoffverbindungen leichter und besser auf elektrochemischem als auf rein chemischem Wege dargestellt werden können, und dass manche bisher unbekannte Substanzen zugänglich geworden sind.

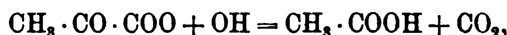
1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

H. Hofer hat die durch v. Miller und H. Hofer (Ber. **28**, 2427—2438 [1895]; dieses Jahrb. **2**, 254 [1895]; **3**, 348—353 [1897]) aufgefundene synthetische Reaktion weiter bearbeitet (Ber. **33**, 650 bis

657 [1900]). Das Verfahren beruht auf der Elektrolyse von Kaliumsalzen komplizirterer organischer Säuren in Mischung mit Kaliumsalzen niedriger Fettäuren. Verwendet man Ketonsäuren, so gelangt man zur Elektrosynthese von Ketonen und Diketonen.

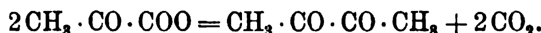
Da Ketonsäuren überhaupt noch nicht elektrolysirt waren, wurden zuerst solche für sich allein der Elektrolyse unterworfen, und zwar Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ und Lävulinsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, also eine α- und eine γ-Ketonsäure; von β-Ketonsäuren waren keine brauchbaren Kaliumsalze herzustellen.

Brenztraubensaures Kalium liefert als Hauptprodukt infolge von Oxydation an der Anode Essigsäure,



$$CH_3 \cdot CO \cdot COO + OH = CH_3 \cdot COOH + CO_2,$$

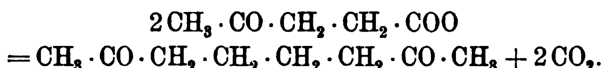
als Nebenprodukt Diacetyl



$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot COO = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Anodenflüssigkeit war eine Lösung von 60 g brenztraubensaurem Kalium in 40 ccm Wasser, Kathodenflüssigkeit Kaliumkarbonatlösung, Anodenoberfläche in diesem und allen folgenden Versuchen 0,5 qcm, die Stromstärke 1,5 A. Die Anodengase hatten eine durchschnittliche Zusammensetzung von 98 % CO_2, 0,4 % O und 1,4 % unabsorbirbarem Gasrest, frei von Kohlenoxyd.

Lävulinsaures Kalium reagirt wesentlich günstiger und liefert etwa 50 % der theoretischen Ausbeute an 2,7 — Oktandion:

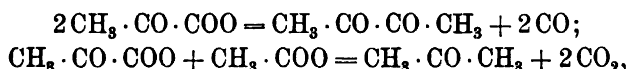


$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$$
$$= CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Daneben entsteht auch Essigsäure, indem das Anion oxydirt wird zu Essigsäure und Kohlenoxyd.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus 26,5 g lävulinsaurem Kalium in 17,3 g Wasser, die Stromstärke betrug 2 A., das Anodengas setzte sich zusammen aus 85,4 bis 86,8 % CO_2, 0,2 bis 0,4 % O, 10,2 bis 11,0 % CO, 2,0 bis 3,8 % Gasrest.

Ein Gemisch aus brenztraubensaurem Kalium (30 g) und essigsaurem Kalium (118 g) in konzentrirter wässeriger Lösung gab bei einer Stromstärke von 1,5 bis 2,0 A. neben Diacetyl und Aceton



$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot COO = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,CO;$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot COO + CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,CO_2,$$

etwas Essigsäuremethylester



$$2\,CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot COOCH_3 + CO_2.$$

Die Anodengase waren frei von Kohlenoxyd, enthielten aber über 20 % Aethan



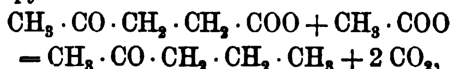
$$2\,CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Ein Gemisch aus brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium lieferte Metylpropylketon

$$CH_3 \cdot CO \cdot COO + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,CO_2,$$

ausserdem, wie zu erwarten, Diacetyl, Hexan und etwas Buttersäureester. Die Gase enthielten wenig Kohlenoxyd und reichlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Es war vorauszusehen, dass bei der Elektrolyse eines Gemisches von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium ausser dem nämlichen Methylpropylketon



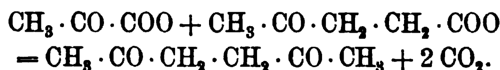
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO + CH_3 \cdot COO$$
$$= CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,CO_2,$$

2,7 — Oktandion

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

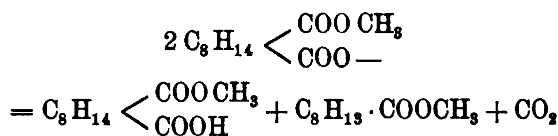
entstehen würde; der Versuch bestätigte diese Annahme.

Aus einer Mischung von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium wurde neben 2,7 — Oktandion in geringer Menge Acetonylaceton (2,5 — Hexandion) gewonnen:



$$CH_3 \cdot CO \cdot COO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$$
$$= CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

J. Walker und W. Cormack (Proceedings Chem. Soc. **16**, 58) haben bei der Elektrolyse des Methylesterkaliumsalzes der o-Kamphersäure Isolauronolsäure erhalten



$$2\,C_8H_{14} < {COO\,CH_3 \atop COO-}$$

$$= C_8H_{14} < {COO\,CH_3 \atop COOH} + C_8H_{13} \cdot COOCH_3 + CO_2$$

und daraus optisch inaktive Isolauronolsäure $C_8H_{13} \cdot COOH$ dargestellt. (Siehe auch Jahrb. für Elektroch. **3** [1896], 249.)

Eine umfangreiche Veröffentlichuug von J. Petersen (Z. physik. Chem. **33**, 90—120; 295—325; 698—720) behandelt die Elektrolyse der Alkalisalze organischer Säuren. Die Untersuchung erstreckt sich auf einbasische und zweibasische Säuren der Fettreihe, auf die Ameisensäure und ihre Homologen sowie auf die Oxalsäure und ihre Homologen; es wurden schwach saure wässerige Lösungen der Alkalisalze elektrolysirt, die Temperatur auf 0° gehalten, der Einfluss von Stromdichte und Salzkonzentration festgestellt und möglichst alle Produkte quantitativ bestimmt, namentlich stets sorgfältige Gas-

analysen ausgeführt. Aus diesem Grunde und weil mit grossen Mengen gearbeitet wird, wodurch auch Nebenprodukte der genaueren Beobachtung sich nicht entziehen, sind die Ergebnisse sehr werthvoll, auch in den Fällen, wo sie nur als Bestätigung früherer Versuche gelten können. Die Apparate für die Elektrolyse sowohl wie für die Gasanalyse sind in der Originalarbeit, auf welche verwiesen werden muss, genau beschrieben und zum Theil abgebildet.

Ameisensaures Kalium $HCOOK$ liefert an der Anode CO_2 neben geringen Mengen Sauerstoff; in verdünnten Lösungen nimmt die Menge des Kohlendioxyds ab, des Sauerstoffs zu.

Beim essigsauren Kalium entsteht ganz überwiegend CO_2 und Aethan $CH_3 \cdot CH_3$, während Aethylen $CH_2 = CH_2$ und Methylacetat $CH_3 \cdot COO\,CH_3$ zwar sicher nachgewiesen sind, aber durchaus zurücktreten.

Aus propionsaurem Kalium $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOK$ bildet sich CO_2, 35—40% Aethylen und nur 0,35—4,6% Butan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. (Die Prozentzahlen bedeuten Prozente der möglichen Menge, wenn die zu dem betreffenden Produkte führende Reaktion allein aufträte.)

Buttersaures Kalium $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK$ giebt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hamonet (dieses Jahrb. **3**, 292 bis 294) Isopropylalkohol $(CH_3)_2\,CH \cdot OH$, Buttersäureisopropylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH(CH_3)_2$, Propylen $CH_3 \cdot CH = CH_2$ und ausserdem etwas Hexan $CH_3(CH_2)_4CH_3$.

Isobuttersaures Kalium $(CH_3)_2\,CH \cdot COOK$ liefert Isopropylalkohol $(CH_3)_2\,CH \cdot OH$, Isobuttersäureisopropylester $(CH_3)_2\,CH \cdot COOCH(CH_3)_2$, Propylen $CH_3 \cdot CH = CH_2$ und wenig Diisopropyl $(CH_3)_2\,CH \cdot CH(CH_3)_2$. Wie zu erwarten, begünstigt hohe Stromdichte und hohe Konzentration des Elektrolyten die Bildung von Propylen. Die Menge des Diisopropyls ist weit geringer als bei der Buttersäure die des Hexans; qualitativ stimmt aber der Verlauf bei beiden Buttersäuren völlig überein.

n-Valeriansaures Kalium $CH_3(CH_2)_2\,CH_2 \cdot COOK$ giebt n-Oktan $CH_3(CH_2)_6\,CH_3$, n-Valeriansäurebutylester $CH_3(CH_2)_2\,CH_2 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wenig Butylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,OH$ und Butyraldehyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, 15% Butylen $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$ und wenig Sauerstoff

Aus isovaleriansaurem Kalium $(CH_3)_2\,CH \cdot CH_2 \cdot COOK$ entsteht an der Anode Diisobutyl $(CH_3)_2\,CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Isovaleriansäuretertiärbutylester $(CH_3)_2\,CH \cdot CH_2 \cdot COOC(CH_3)_3$, Isobutyraldehyd $(CH_3)_2\,CH \cdot CHO$, Trimethylcarbinol $(CH_3)_3\,COH$, 6—12% Iso-

butylen $(CH_3)_2C=CH_2$ und 12—15 % β-Butylen $CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH_3$ sowie etwas Sauerstoff, dessen Menge mit steigender Stromdichte abnimmt. Der Ausbeute nach kommt an erster Stelle der Isovaleriansäuretertiärbutylester, an zweiter die beiden Butylene.

Trimethylessigsaures (pivalinsaures) Kalium $(CH_3)_3C \cdot COOK$ liefert Paraffine, wahrscheinlich Hexamethyläthan und Isomere desselben, Trimethylcarbinol $(CH_3)_3COH$ und 36 % Butylen, davon über 90 % Isobutylen $(CH_3)_2C=CH_2$; Ester liess sich keiner nachweisen und somit geht wahrscheinlich das Trimethylcarbinol durch Wasseraufnahme aus dem Isobutylen hervor. Von den drei Valeriansäuren liefert die Trimethylessigsäure am meisten Butylene, die Isovaleriansäure nur etwa halb so viel, die n-Valeriansäure ein Drittel.

Capronsaures Kalium $CH_3(CH_2)_3CH_2 \cdot COOK$ giebt reichlich n-Dekan $CH_3(CH_2)_8CH_3$, geringe Mengen Capronsäureamylester $CH_3(CH_2)_3CH_2 \cdot COOCH_2(CH_2)_3CH_3$, Amylalkohol $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ und Amylene.

Aus saurem oxalsaurem Kalium $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOK \end{matrix}$ entsteht an der Anode neben wenig Sauerstoff nur Kohlendioxyd.

Malonsaures Kalium $CH_2 < \begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}$ liefert Sauerstoff, untergeordnet Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, kein Aethylen.

Bernsteinsaures Kalium $\begin{matrix} CH_2 \cdot COOK \\ | \\ CH_2 \cdot COOK \end{matrix}$ giebt Aethylen, Kohlensäure und Sauerstoff; mit steigender Stromdichte und steigender Konzentration nimmt die Ausbeute an Aethylen beträchtlich zu; Acetylen und Kohlenoxyd fehlen.

Isobernsteinsaures Kalium $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}$ liefert überwiegend Sauerstoff, daneben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und sehr wenig Aethylen.

Brenzweinsaures Kalium $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot COOK \\ | \\ CH_2 \cdot COOK \end{matrix}$ bildet Propylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Isopropylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot OH$, Propionaldehyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und neben Sauerstoff 9—15 % Propylen $CH_3 \cdot CH=CH_2$.

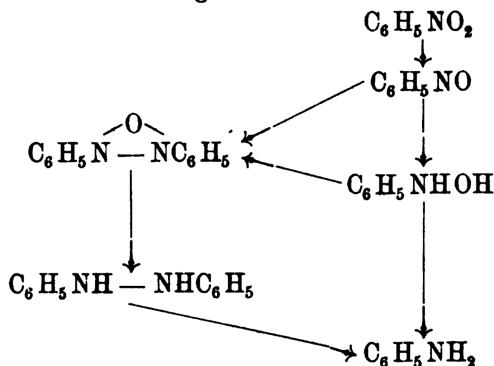
Aethylmalonsaures Kalium $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}$ giebt die nämlichen Produkte, wie das brenzweinsaure Salz, sebacinsaures Kalium $KOOC(CH_2)_8COOK$ dagegen fast ausschliesslich Sauerstoff.

Die Einzelheiten, namentlich bezüglich der genaueren Untersuchung der Abstammung einzelner Produkte der Elektrolyse von Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure u. s. w. können hier nicht wiedergegeben werden.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

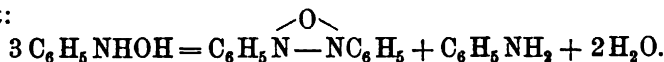
Im Berichtsjahre hat die theoretische und praktische Beherrschung der elektrochemischen Reduktion organischer Stoffe rasche Fortschritte gemacht. In erster Linie stehen wieder die Vorgänge bei der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern.

F. Haber hatte in der Z. f. Elektroch. **4**, 506 auf Grund eigener und bereits vorliegender fremder Versuche für den Vorgang der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkalisch-alkoholischer Lösung folgendes Schema aufgestellt:



Ueber die Fortsetzung seiner Untersuchungen berichtet er in der Z. f. angew. Chem. **1900**, 433—439 und gemeinsam mit C. Schmidt in der Z. f. physik. Chem. **32**, 271—287. Der theoretische Theil dieser Arbeiten, sowie der einer weiteren Veröffentlichung F. Haber's in der Z. f. physik. Chem. hat bereits im vorliegenden Jahrbuch S. 250—252 Berücksichtigung gefunden, so dass hier nur noch auf den organisch-chemischen Theil einzugehen ist. In dem obigen Schema bedurften noch zwei Punkte einer näheren Festlegung, nämlich die Bildung des Phenyl-β-Hydroxylamins in alkalischer Lösung, da es bisher nur beim Arbeiten in saurer Lösung erhalten war, und die im Schema offen gelassene Rolle des Azobenzols, welches nach den Angaben von Elbs (Oettel's elektrochem. Uebungsaufgaben 1897, S. 48, und Z. f. Elektrochem. **5**, 109) in 80—90%, bezw. 95% der theoretischen Ausbeute leicht erhältlich ist. Was den ersten Punkt anbelangt, so erschien es aussichtslos, erhebliche Mengen Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Aetzalkali darzustellen, da unter

diesen Umständen rasche Umwandlung in Azoxybenzol und Anilin eintritt:



$$3\,C_6H_5NHOH = C_6H_5N\overset{O}{\text{—}}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O.$$

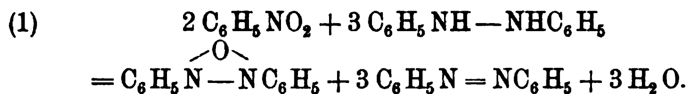
Durch Benutzung einer Lösung mit kleiner Hydroxylionen-Konzentration lässt sich diese Schwierigkeit umgehen und in ammoniakalischer Lösung eine ansehnliche Stromausbeute an Phenylhydroxylamin gewinnen.

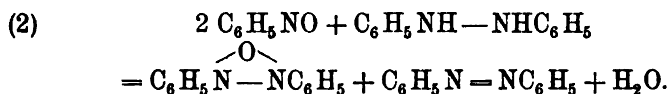
Als Zersetzungszelle diente dabei der nämliche Apparat, welchen Haber früher (diese Zeitschr. 5, 77) für die Darstellung des Phenylhydroxylamins in schwach saurer Lösung beschrieben hat. Der Anodenraum enthielt 50 g Ammonsulfat in 150 ccm Wasser gelöst, der Kathodenraum 10 g Nitrobenzol und 10 g Chlorammonium, gelöst in einem Gemenge von 140 ccm Alkohol und 60 ccm starkem, wässerigem Ammoniak. 4,53 A.-St. wurden bei einer Stromstärke von 3,25 A. bei 17—20° durch die Lösung gesandt. Die Kathodenflüssigkeit wurde sodann ausgeäthert, der Aether flüchtig mit Wasser gewaschen und abgetrieben. Der stark alkoholhaltige Rückstand wurde bei starkem Minderdruck in einer Wasserstoffatmosphäre bis zum beginnenden Erstarren destillirt und der im Kolben verbliebene Rückstand mit Petroläther versetzt, welcher 1,75 g krystallisirtes Phenyl-β-Hydroxylamin rein zurückliess. Nach dem Abdunsten des Petroläthers resultirte ein Gemenge von Azoxybenzol und unverändertem Nitrobenzol, das, mit Wasserdampf getrennt, 1,19 g von ersterem Körper zu isoliren gestattete. Die zur Wägung gebrachten Mengen entsprechen einer Stromausbeute von 38% an Phenylhydroxylamin und von 21% an Azoxybenzol. Die Ausbeute an Phenylhydroxylamin verschlechterte sich etwas, als die Platinkathode versuchsweise durch eine Bleischlange ersetzt wurde. Der elektrochemische Reduktionsvorgang Nitrobenzol — Nitrosobenzol — Phenylhydroxylamin, welcher bisher nur im Bereiche der sauren Elektrolyte zwingend erwiesen war, ist damit auch in alkalischen durchaus festgelegt.

So bleibt im Reduktionsschema nur noch als letzter Punkt die Azobenzolbildung aufzuklären. In dieser Richtung haben nun die Verfasser durch zahlreiche Versuche nachgewiesen:

a) Azoxybenzol wird bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung nicht zu Azobenzol, sondern zu Hydrazobenzol reduzirt.

b) Hydrazobenzol wird in der alkalischen Kathodenflüssigkeit sowohl durch Nitrobenzol, wie durch Nitrosobenzol rasch zu Azobenzol oxydirt im Sinne der Gleichungen:

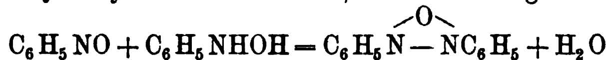

(1) $$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,C_6H_5NH-NHC_6H_5 = C_6H_5\overset{\frown O \frown}{N-N}C_6H_5 + 3\,C_6H_5N=NC_6H_5 + 3\,H_2O.$$


(2) $$2\,C_6H_5NO + C_6H_5NH-NHC_6H_5 = C_6H_5\overset{\frown O \frown}{N-N}C_6H_5 + C_6H_5N=NC_6H_5 + H_2O.$$

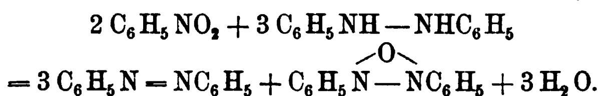
c) Die Umsetzung zwischen Nitrobenzol und Hydrazobenzol nach Gleichung (1) ist als die Hauptquelle des Azobenzols anzusehen.

Hiernach sind also die früheren Darlegungen Haber's über den Reduktionsmechanismus des Nitrobenzols in alkalischer Lösung bestätigt, und ist das Schema in allen Hauptpunkten vollständig.

Die Reduktion geht vom Nitrobenzol über Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin zum Anilin; die Umsetzung

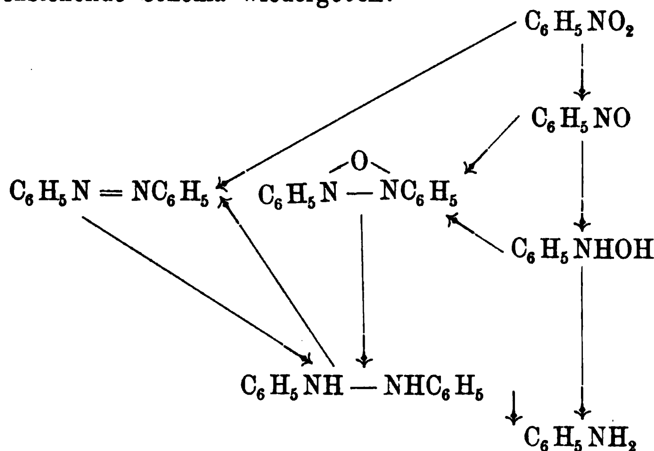

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5\overset{\frown O \frown}{N-N}C_6H_5 + H_2O$$

verläuft so rasch, dass Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin praktisch vollständig verschwinden und an ihrer Stelle ihr Kondensationsprodukt Azoxybenzol auftritt. Dieses wiederum unterliegt der Reduktion zu Hydrazobenzol, welches, so lange noch Nitrobenzol vorhanden ist, sogleich damit sich umsetzt zu Azobenzol und Azoxybenzol:


$$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,C_6H_5NH-NHC_6H_5 = 3\,C_6H_5N=NC_6H_5 + C_6H_5\overset{\frown O \frown}{N-N}C_6H_5 + 3\,H_2O.$$

Der Umstand, dass Hydrazobenzol in alkalisch-alkoholischer Lösung sehr leicht durch den Luftsauerstoff oxydirt wird, trägt dazu bei, dass bei geeigneter Arbeitsweise leicht vorzügliche Ausbeuten an Azobenzol erhalten werden.

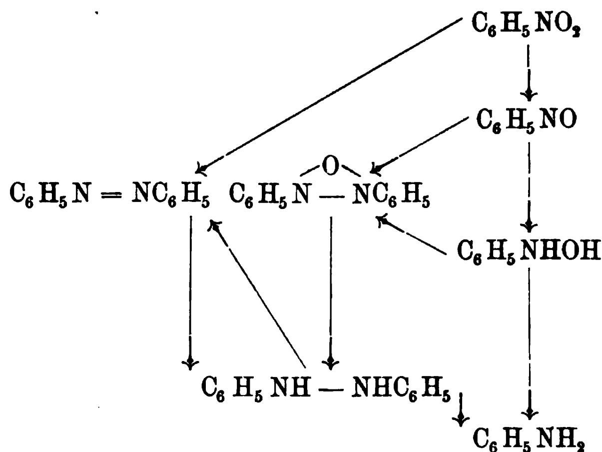
Es lassen sich also alle wesentlichen Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung durch das nachstehende Schema wiedergeben:



Hierin deuten die senkrechten Pfeile elektrochemische Reduktionsvorgänge an, die schrägen Pfeile dagegen rein chemische Umsetzungen.

Auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials stellt K. Elbs die Gesetzmässigkeiten fest, denen die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung unterliegt (Z. f. Elektrochem. **7**, 133—138 und 141—146).

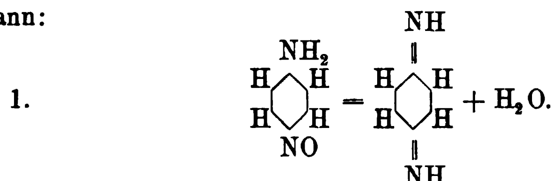
Zunächst ist von Bedeutung der Befund, dass bei den vielen Reduktionsversuchen in den verschiedensten Klassen von Nitrokörpern keine einzige Beobachtung gemacht wurde, welche im Widerspruch mit dem von Haber und Schmidt (oben und Z. f. physik. Chem. **32**, 271—278; Z. f. Elektroch. Ref. **6**, 512) aufgestellten Schema für die Reduktion des Nitrobenzols steht. Man darf also dieses Schema:

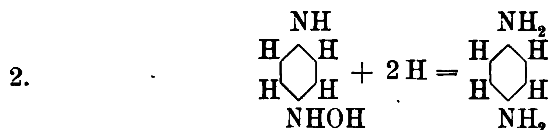


auf andere aromatische Mononitrokörper übertragen und ihm allgemeine Gültigkeit zuschreiben. Dies ist freilich nicht so zu verstehen, als ob nun die Reduktionsprodukte anderer Nitroverbindungen in quantitativer oder auch nur in qualitativer Hinsicht denen des Nitrobenzols entsprächen. Aber man ist auf Grundlage des Haberschen Schemas im Stande, entweder unmittelbar anzugeben, oder durch Versuche in gewiesener Richtung festzustellen, welches die Ursachen der Abweichung im einzelnen Falle sind. Entsteht z. B. der Azoxykörper leicht, der Azokörper aber in mangelhafter Ausbeute, so muss dies daher rühren, dass entweder der Azoxykörper sich schwer zum Hydrazokörper reduzirt, oder aber, dass dieser nur langsam zum Azokörper sich oxydirt, da ja der Hydrazokörper das nothwendige Durchgangsprodukt zum Azokörper ist. Bildet sich neben dem Azokörper reich-

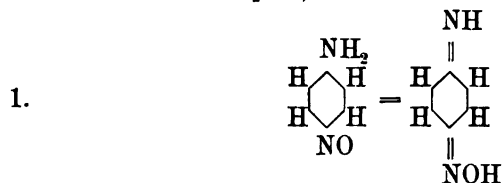
lich Amin, so lässt das Schema den Grund hierfür erkennen, entweder darin, dass Nitrosoverbindung und Hydroxylamin nur langsam sich umsetzen und deshalb ein erheblicher Theil des Hydroxylamins der Reduktion zum Amin unterliegt, oder darin, dass das Hydrazoderivat leicht zum Amin reduzirt wird, statt durch Oxydation in das Azoderivat sich zu verwandeln, oder schliesslich darin, dass das Alkali Zeit findet, aus dem Hydroxylaminderivat Azoxykörper und Amin zu bilden. Zwischen diesen vom Schema offen gelassenen Möglichkeiten muss in jedem einzelnen Falle der Versuch entscheiden, eine Aufgabe, deren Lösung noch nicht weit gediehen ist.

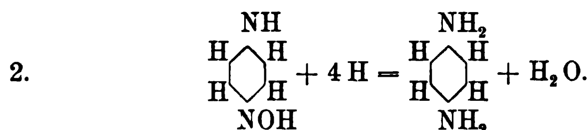
Keinerlei Schwierigkeit bietet die Erklärung der Thatsache, dass unter denselben Versuchsbedingungen in bestimmten Fällen wesentlich nur Azokörper, in anderen nur Amine auftreten, dass also beispielsweise unter genau gleichen Umständen m-Nitranilin m-Diamidoazobenzol, p-Nitranilin jedoch p-Phenylendiamin liefert. Diese Verschiedenheit beruht darauf, dass das p-Nitranilin leicht Chinonderivate liefert, nicht aber das m-Nitranilin. Ist das p-Nitranilin zum Hydroxylamin reduzirt, so wandelt sich dieses in Chinondiimid um, welches nunmehr bei weiterer Reduktion nur Diamin liefern kann:

1. 

2. 

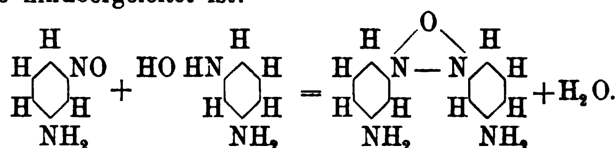
Am Wesen der Erklärung ändert sich nichts, wenn man eine ähnliche Umlagerung schon im nächst früheren Reduktionsstadium, in dem des Nitrosokörpers, annimmt:

1. 

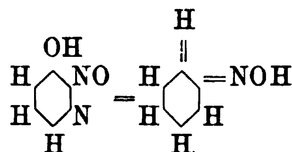
2. 

Denn auch das Chinonimidoxim kann bei weiterer Reduktion nur zum p-Phenylendiamin führen.

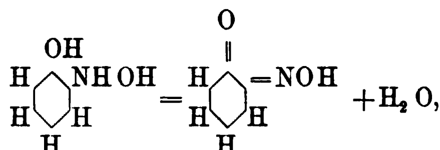
Anders beim m-Nitranilin, welchem als m-Disubstitutionsprodukt die Neigung zur Bildung von Chinonabkömmlingen fehlt. Hier reagiren Nitroso- und Hydroxylaminderivat glatt miteinander und erzeugen das Azoxyderivat, womit der Reduktionsverlauf in die Azoreihe hinübergeleitet ist:



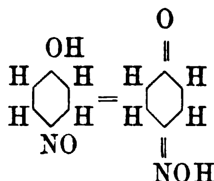
Noch ein Beispiel: o- und p-Nitrophenol liefern o- und p-Aminophenol, o- und p-Nitroanisol dagegen die entsprechenden Azokörper. Aus den beiden Nitrophenolen entstehen eben Chinonderivate:



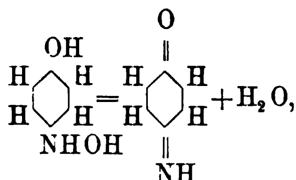
und



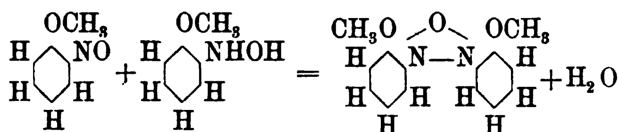
bezw.



und

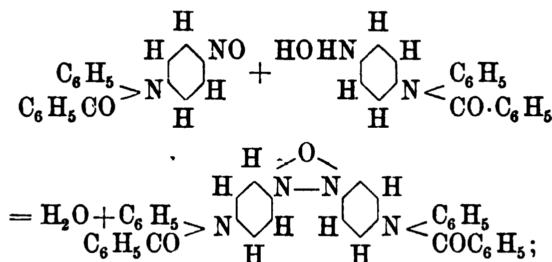


die sich weiterhin zu Aminophenolen reduziren; ist jedoch das Phenolhydroxyl veräthert, so ist die Bildung von Chinonabkömmlingen gehindert, und die Reduktion wird durch die Umsetzung zwischen Nitroso- und Hydroxylaminderivat:

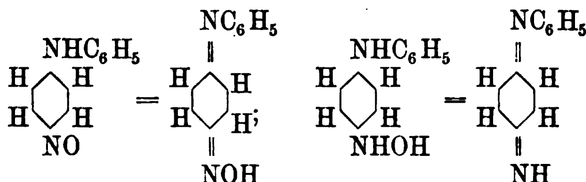


in die Azoreihe hinübergeleitet.

Ganz dasselbe gilt, wenn in einem o- oder p-Nitroamin die Amidogruppe acylirt, nicht aber, wenn sie alkyliert[1] ist. So liefert p-Nitrobenzoyldiphenylamin Azoderivate, weil sein Nitroso- und Hydroxylaminderivat nicht zu Chinonabkömmlingen sich umlagern können, sondern zu Benzoylazoxydiphenylamin sich kondensieren:



p-Nitrodiphenylamin dagegen p-Aminodiphenylamin, weil hier der Bildung von Chinonderivaten nichts im Wege steht:



Die für elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper in alkalischer Lösung aufgestellten Regeln beherrschen ziemlich das ganze in Betracht kommende Gebiet und lauten:

1. Nitrobenzol und seine Homologen liefern Azokörper; Amine treten gar nicht oder nur in Spuren auf.

2. Halogenisirte Nitrobenzole und ihre Homologen liefern Azokörper; gelegentlich auftretende Schwierigkeiten rühren davon her, dass die alkalische Kathodenflüssigkeit das durch die Nitrogruppe beweglich gemachte Halogen angreift, oder auch umgekehrt die durch mehrere Halogenatome beweglich gewordene Nitrogruppe.

1) Quaternäre Ammoniumverbindungen müssten sich wie acylirte Amine verhalten; eine experimentelle Prüfung steht noch aus, da es bisher nicht gelungen ist, eine zur Untersuchung geeignete Nitroammoniumverbindung darzustellen.

3. Nitrobenzol-m-Sulfonsäure und ihre Homologen liefern Azokörper; für Sulfonsäuren mit o- und p-Stellung der Sulfongruppe zur Nitrogruppe liegen noch keine abgeschlossenen Versuche vor, doch scheinen sie sich gerade so zu verhalten, wie die Nitro-m-Sulfonsäuren.

4. Nitrobenzolcarbonsäuren liefern Azokörper.

5. m- und p-Nitrosäurenitrile liefern Azokörper, je nach den Versuchsbedingungen mit oder ohne theilweise Verseifung.

6. m-Nitroanilin und seine Homologen liefern Azokörper, o-Nitroanilin und p-Nitroanilin sowie ihre Homologen dagegen Diamine. Dieselbe Regel gilt für die von den drei Nitroanilinen sich ableitenden sekundären und tertiären Amine.

7. Acylirte Nitroaniline (Säurenitroamide) und ihre Homologen liefern Azokörper, einerlei welche Stellung die Nitrogruppe zur (acylirten) Amidogruppe einnimmt. Während der Reduktion muss die Kathodenflüssigkeit annähernd neutral erhalten werden, da sonst die Säureamide, sobald erhebliche Alkalität eintritt, verseift werden.

8. o- und p-Nitrophenole liefern Aminophenole; über m-Nitrophenole liegen noch keine ausreichenden Versuche vor.

9. Nitrophenoläther liefern Azokörper, gleichgültig welche Stellung die Nitrogruppe einnimmt.

Die Aufzählung der umfangreichen Belege für diese Regeln, welche zugleich eine übersichtliche Litteraturzusammenstellung bildet, eignet sich nicht zur auszugsweisen Wiedergabe. Nur möge hier noch bemerkt sein, dass die obigen Gesetzmässigkeiten nicht für Dinitrokörper gelten.

In einem Vortrage: Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen behandelt H. Goldschmidt (Z. f. Elektroch. 7, 263—269) den Einfluss der Konzentration des Nitrobenzols. Siehe hierüber dieses Jahrbuch S. 247—248.

H. Sonneborn berichtet (Z. f. Elektroch. 6, 509—510) über die elektrolytische Reduktion des p-Nitroaminlins, welches in alkalischer wie in saurer Lösung p-Phenylendiamin liefert. Reduzirt man dagegen p-Nitroacetanilid und sorgt dafür, dass die Kathodenflüssigkeit annähernd neutral bleibt, so gelingt die Erzeugung von Azokörpern bei Verwendung des von K. Elbs angegebenen Verfahrens (Z. f. Elektroch. 5, 9). Entsprechend der in jedem Zeitabschnitte an der Kathode entladenen Menge von Natriumionen wer-

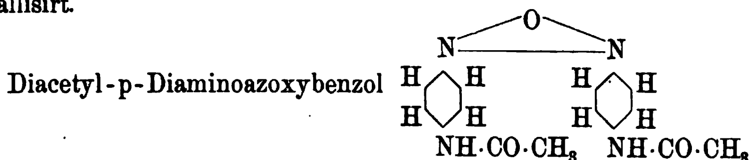
den äquivalente Zusätze von Essigsäure behufs Neutralisation der Kathodenflüssigkeit eingetropft.

Die Lösungen bestehen aus

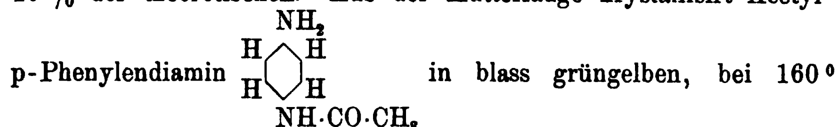
10,8 g p-Nitroacetanilid
175 ccm 90 prozent. Alkohol } an der Kathode,
5 g Natriumacetat

Soda, kalt gesättigt, an der Anode;

elektrolysirt wird mit einer Stromdichte $D_{100} = 1,4$ A. unter Erwärmung auf dem Wasserbade. Führt man die auf Bildung der Azoverbindung berechnete Strommenge zu, so erhält man zwei Hauptprodukte: einen hellgelben, krystallinisch-flockigen Niederschlag, den man nach dem Erkalten abfiltrirt — Diacetyl-p-Diaminoazoxybenzol — und Acetyl-p-Phenylendiamin, welches in der Mutterlauge bleibt, woraus es nach genügendem Eindampfen auskrystallisirt.



krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln, schmilzt bei 275° und lässt sich durch Natronlauge leicht zu p-Diaminoazoxybenzol vom Smp. 190° verseifen. Die Ausbeute überschreitet nicht 30 bis 40 % der theoretischen. Aus der Mutterlauge krystallisirt Acetyl-



schmelzenden Nadeln; die Ausbeute beträgt 50 bis 60 %. Nebenbei finden sich noch geringe Mengen durch Verseifung entstandenes p-Phenylendiamin. Neutralisirt man nicht fortlaufend möglichst genau mit Essigsäure, sondern lässt die Kathodenflüssigkeit deutlich alkalisch werden, so wird in Folge von Verseifung des p-Nitroacetanilids überwiegend p-Phenylendiamin gebildet. Hält man andrerseits die Lösung stets etwas essigsauer, so entsteht hauptsächlich Acetyl-p-Phenylendiamin neben essigsaurem Phenylendiamin.

Es gelingt nicht, das sehr schwerlösliche Diacetyl-p-Diaminoazoxybenzol elektrolytisch weiter zu reduziren. Nach der Verseifung der Acetylgruppen dagegen lässt sich die Verbindung auf dem üblichen Wege in Azokörper und Hydrazokörper verwandeln; auf diesem Wege sind das p-Diaminazo- und das p-Diaminohydrazobenzol etwas leichter zugänglich als bisher.

A. Rohde (Z. f. Elektroch. 7, 328—332; 338—341) hat eine Reihe von Mononitrokörpern nach dem von K. Elbs angegebenen Verfahren elektrochemisch reduzirt.

H
H NO$_2$
H H
NHCH$_3$

1. Aus m-Nitromethylanilin (Formel oben) entsteht in einer Ausbeute von 80 bis 85 % der Theorie Dimethyl-m-Diaminoazobenzol

H H
H N=N H
H H H H
NHCH$_3$ NHCH$_3$

, wenn man mit einer Stromdichte bis zu 18 A. auf 1 qdm siedend heiss reduzirt, die Kathodenflüssigkeit mit Wasser versetzt und die ausgefällte, etwas harzige Masse aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisirt. Rothe, zu Warzen vereinigte, bei 108° schmelzende Kryställchen.

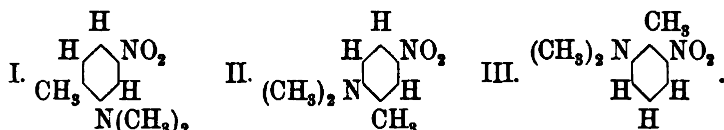
Durch weitere Reduktion bildet sich der Hydrazokörper, welcher aber in Lösung sich äusserst rasch oxydirt und deshalb nicht rein dargestellt wurde.

H
H NO$_2$
H H
N(CH$_3$)$_2$

2. m-Nitrodimethylanilin (Formel oben) liefert auf dem gleichen Wege über 90 % der berechneten Menge an Tetramethyl-m-Diaminoazobenzol; hochrothe Krystallblätter vom Smp. 118° aus Alkohol oder Benzol.

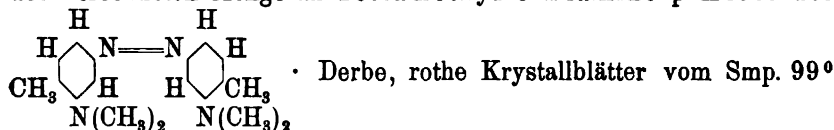
Auch das Tetramethyl-m-Diaminohydrazobenzol lässt sich durch entsprechende Stromzufuhr direkt aus dem m-Nitrodimethylanilin ohne Schwierigkeit erhalten; es krystallisirt aus Benzol-Benzin in kugeligen Krystallaggregaten und zeigt den von Nölting (Ber. 30, 2936) angegeben Smp. 99 bis 100°.

3. Dimethyl-m-Nitro-o-Toluidin ist bisher noch nicht beschrieben. 50 g Dimethyl-o-Toluidin werden in 1000 g konzentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einer Mischung von 55 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 und 150 g konzentrirter Schwefelsäure bei höchstens + 5° nitrirt. Nach 4stündigem Stehen wird das Gemisch in das dreifache Volum Eiswasser gegossen, die gelbe Lösung mit Soda neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt, wobei man 61 g Nitrokörper als dickes gelbes Oel erhält, das nicht ganz unzersetzt destillirbar ist. Das Oel konnte nachstehende drei Nitrokörper enthalten:



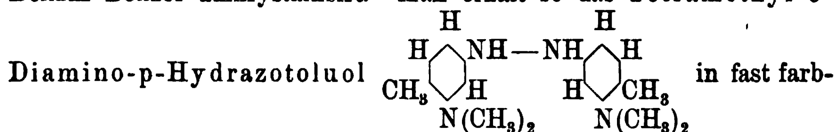
Elektrochemisch war nachzuweisen, dass man es als nahezu reines Nitrodimethyltoluidin der Formel I ansehen darf. Es lässt sich nämlich glatt zu einem Azokörper reduziren, wodurch den oben erläuterten Regeln zu Folge die Formel II ausgeschlossen ist (denn sie repräsentirt einen p-Nitranilinabkömmling, der keinen Aminoazokörper, sondern ein Diamin liefern würde); reduzirt man den Nitrokörper zum Hydrazokörper, so erhält man einen solchen, der sich nicht in ein Benzidin umlagern lässt, wodurch Formel III ausser Betracht kommt, da hier die p-Stellung zur Nitrogruppe frei, also die Benzidinbildung aus dem entsprechenden Hydrazokörper möglich ist. Somit bleibt nur Formel I übrig, welche ein o-Methyl-m-Nitrodimethylanilin veranschaulicht.

Aus diesem Nitrokörper erhält man auf bekannte Weise 86 % der berechneten Menge an Tetramethyl-o-Diamino-p-Azotoluol



Derbe, rothe Krystallblätter vom Smp. 99° aus Alkohol oder Benzol. Durch Oxydation des entsprechenden Hydrazokörpers an der Luft entsteht eine andere Modifikation der nämlichen Azoverbindung, welche aus Alkohol in gelbrothen, prismatischen Krystallen vom Smp. 119° sich abscheidet.

Reduzirt man das Dimethyl-m-Nitro-o-Toluidin, bis die Kathodenflüssigkeit farblos wird, kühlt dann ab und tropft vorsichtig Wasser zu, so scheidet sich reichlich ein sandiges, graugelbes Krystallpulver aus, welches mau absaugt, mit Petroläther deckt und aus Benzin-Benzol umkrystallisirt. Man erhält so das Tetramethyl-o-Diamino-p-Hydrazotoluol

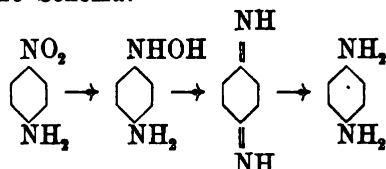


in fast farblosen, bei 127° schmelzenden Krystallwarzen.

4. Reduzirt man p-Nitranilin unter Anwendung von Natriumacetat und Nickeldrahtnetz-Kathode, so wird bei ND_{100} bis 20 Ampère bis fast gegen Ende der Reduktion sämmtlicher elektrochemisch erzeugter Wasserstoff verschluckt. Gegen Ende muss man die Stromdichte erheblich verringern, da sonst Wasserstoffentwicklung eintritt. Giesst man die so erhaltene schwach gelbliche Lösung in so viel

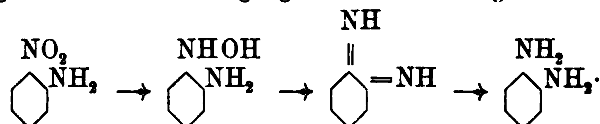
heisse verdünnte Schwefelsäure, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, so krystallisirt beim Erkalten das Sulfat des p-Phenylendiamins in fast farblosen glänzenden Blättchen. Ausbeute etwa 86% der Theorie. Das Verfahren kann man mit Vortheil zur präparativen Darstellung des p-Phenylendiamins benutzen.

Nach den früheren Darlegungen genügt zur Erklärung des Vorganges das einfache Schema:

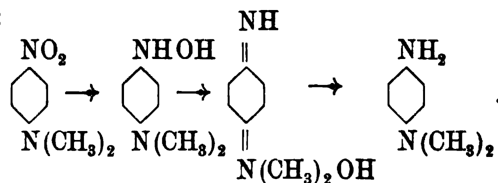


5. Für das o-Nitranilin sind die Erscheinungen bei der elektrochemischen Reduktion ganz ähnliche; man erhält mit anfangs 18 Ampère Stromdichte auf 100 qcm keine Spur Wasserstoffentwicklung, erst gegen Ende muss man naturgemäss mit der Stromdichte heruntergehen. Es wird bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung reduzirt, wodurch man eine schwach gelb gefärbte Kathodenflüssigkeit erhält; diese wird zweckmässig mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf etwa die Hälfte ihres Volumens durch Destillation konzentrirt. Beim Erkalten der so gewonnenen schwefelsauren Lösung krystallisirt das Sulfat des o-Phenylendiamins in nur wenig gefärbten glänzenden Blättchen aus; durch Konzentriren der davon abgesaugten Mutterlauge kann man noch einen Theil des Sulfates gewinnen; im Ganzen aus 10 g o-Nitranilin gegen 8 g Sulfat, entsprechend einer Ausbeute von 70% der Theorie.

Auch beim o-Nitranilin eignet sich die elektrochemische Reduktion zur präparativen Darstellung des o-Phenylendiamins. Zur Erklärung des Reduktionsvorganges haben wir folgendes Schema:

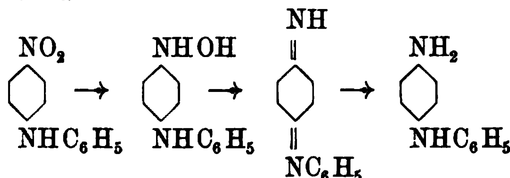


6. p-Nitrodimethylanilin soll nach den von Elbs aufgestellten Regeln bei der Reduktion in alkalischer Lösung p-Aminodimethylanilin (Dimethyl-p-Phenylendiamin) liefern entsprechend dem Schema:



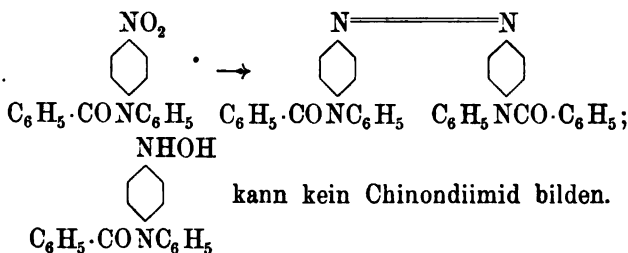
Der Versuch bestätigt diese Voraussetzung. W. Löb giebt an (Z. f. Elektroch. 5, 459), unter etwas anderen Bedingungen 60 % der berechneten Menge an Tetramethyl-p-Diaminoazobenzol erhalten zu haben. Da diese Angabe im Widerspruch mit den allgemeinen Regeln steht, wurde sie unter möglichster Einhaltung der Löb'schen Vorschrift nachgeprüft, aber nicht bestätigt. Es konnte nur p-Aminodimethylanilin sowie dessen Zersetzungsprodukte durch Alkali, p-Aminophenol und Dimethylamin nachgewiesen werden.

7. p-Nitrodiphenylamin liefert p-Aminodiphenylamin nach dem Schema:



Reduzirt man mit einer anfänglichen, später zu verringernden Stromdichte von 15 A. auf 100 qcm, bis die Kathodenflüssigkeit nahezu farblos ist und reichlich Wasserstoff entweicht, filtrirt siedend heiss in etwas überschüssige verdünnte Schwefelsäure und lässt erkalten, so krystallisirt das schwerlösliche Sulfat des p-Aminodiphenylamins in fast farblosen Blättern aus. Man erhält etwa 70 bis 75 % der berechneten Menge und kann das Verfahren zur präparativen Darstellung des p-Aminodiphenylamins benutzen.

8. Aus Benzoyl-p-Nitrodiphenylamin kann kein Chinondiimidabkömmling entstehen, da die Benzoylgruppe dessen Bildung hindert und es ist deshalb entgegen dem Verhalten der freien Bahn die Reduktion zu einem Azokörper zu erwarten:

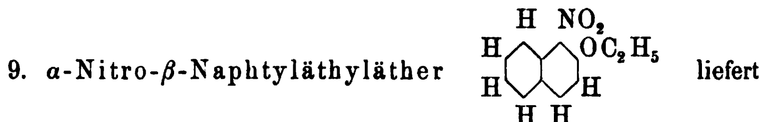


Thatsächlich erhält man bei Zufuhr der berechneten Strommengen den Azoxykörper sowohl wie den Azokörper, wenn man verhindert, dass durch starke Alkalität der Kathodenflüssigkeit das Benzoylderivat verseift wird. Dies geschieht entweder durch fortlaufende Neutralisation mit Essigsäure oder in diesem Falle besser

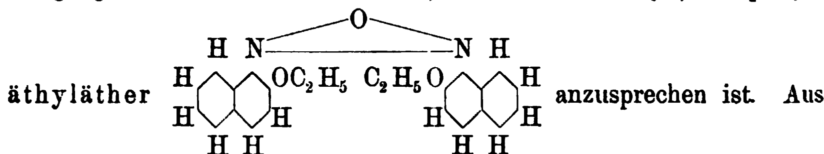
dadurch, dass man in der Kathodenlösung das Natriumacetat durch Ammoniumacetat, in der Anodenlösung die Soda durch Ammoniumkarbonat ersetzt.

Benzoyl-p-Azoxydiphenylamin krystallisirt in hellgelben, bei 178° schmelzenden Blättchen, die sich in Alkohol schwer lösen.

Benzoyl-p-Azodiphenylamin bildet gelbe blättrige Krystalle, schmilzt bei 172° und ist auch in heissem Alkohol schwer löslich.



unter den üblichen Versuchsbedingungen hauptsächlich α-Amino-β-Naphtyläthyläther. Ersetzt man jedoch wie bei der Reduktion des Benzoyl-p-Nitrodiphenylamins das Natriumacetat und die Soda durch Ammoniumsalze, so scheiden sich bald nach Beginn der Elektrolyse goldgelbe, schimmernde Blättchen aus, deren Menge erst zunimmt, später aber unter reichlicher Bildung von Aminonaphtyläthyläther wieder abnimmt; durchschnittlich erhält man 20 bis 25 % des Ausgangsmaterials an diesem Stoff, der als α-Azoxy-β-Naphtyl-



heissem Eisessig krystallisirt er in stark glänzenden, tiefgelben Blättchen, ebenso aus Benzol; in siedendem Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Aceton ist er äusserst schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Eine Veröffentlichung von W. Löb, Studien über elektrolytische Reduktionen (Z. f. physik. Chem. **34**, 641—668) bezieht sich ausschliesslich auf die Reduktion des Nitrobenzols, wobei in alkalischer Lösung Quecksilberkathoden Verwendung finden, in saurer Lösung als Kathodenmetall ausser Quecksilber auch eine Anzahl anderer Metalle versucht wurden. Der Verlauf wird durch Messung des unbenutzt entweichenden Wasserstoffes und nöthigenfalls durch Bestimmung des an der Kathode gebildeten Amalgams verfolgt, die Kathodenflüssigkeit durch eine später zu beschreibende Rührvorrichtung in regelmässiger Bewegung gehalten. Aus seinen Beobachtungen folgert Löb, dass in alkalischer Lösung das elektrolytisch erzeugte Natrium die Reduktionen bewirkt. Azoxy- und Azobenzol sind in saurer wie in alkalischer Lösung weit schwächere Depolarisatoren

als das Nitrobenzol. In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung gilt für die Reduktion von Azobenzol folgende Reihenfolge der Kathodenmetalle: Quecksilber, Blei, Nickel, Kupfer, Zink, Eisen, Messing. Im Uebrigen decken sich die Ausführungen zum Theil mit denen, welche W. Löb in einem Vortrage „Ueber elektrolytische Reduktionsprozesse (Z. f. Elektroch. 7, 300—304) macht. Der bei dieser Gelegenheit vorgeführte Apparat sammt Rührvorrichtung findet sich noch besonders beschrieben in der Z. f. Elektroch. 7, 117—119. Der Elektrolyt *A* befindet sich in einem durch den Gummistopfen *B* verschlossenen Glasgefässe; dieser Stopfen trägt das

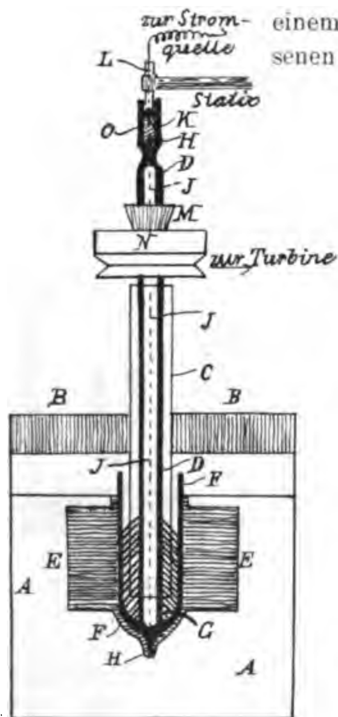


Fig. 137.

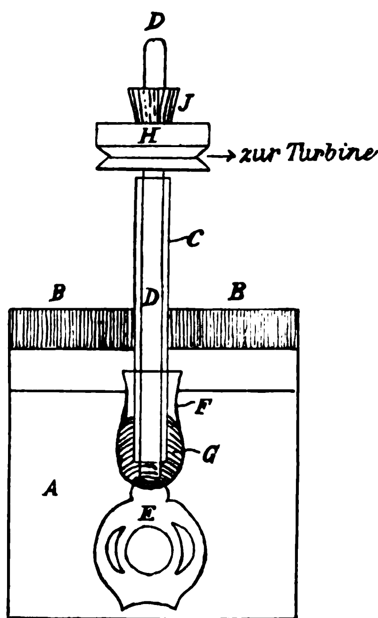


Fig. 138.

aus Glas oder einem andern durch Quecksilber nicht angreifbaren Stoffe hergestellte Lager *C*, in dem die Achse eines Witt'schen Rührers läuft (Fig. 138).

Der luftdichte Verschluss des Raumes zwischen der Welle *D* und dem Lager *C* wird durch Quecksilber bewirkt, welches in das über der Birne des Rührers angeschmolzene kelchartige Glasgefäss *F* gegossen wird. Auf der nämlichen Grundlage beruht der Apparat Fig. 137, bei welchem die Elektrode selbst als Rührer dient. Die Röhrentheile *O* und *F* sind mit Quecksilber gefüllt, wobei *R* die

Stromzufuhr, *G* den Verschluss bewirkt. *H*, *H* sind Platinspitzen, welche durch den Nickeldraht *J* in der Glasrohrwelle *D* leitend verbunden sind. Als Elektroden dienen Hülsen der gewünschten Metalle, welche auf den Glasbecher *F* aufgeschoben sind, auf dem unteren Platinstift *H* fest aufsitzen und somit gut leitend mit ihm verbunden sind; an der Hülse sitzen Flügel *E* aus dem nämlichen Metall, die für eine kräftige Rührung sorgen.

Die Verwendung dieser Apparate zu elektrochemischen Reduktionsversuchen wird durch die Fig. 139 und 140 veranschaulicht, die wohl keiner näheren Erläuterung mehr bedürfen.

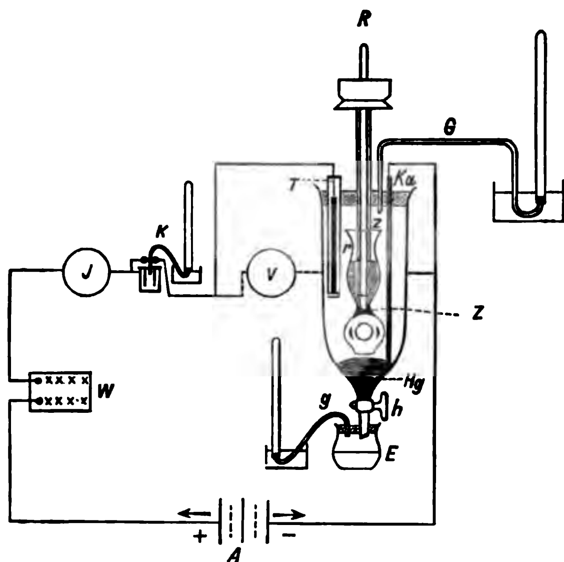


Fig. 139.

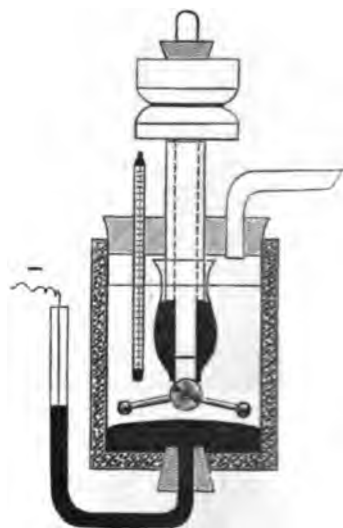
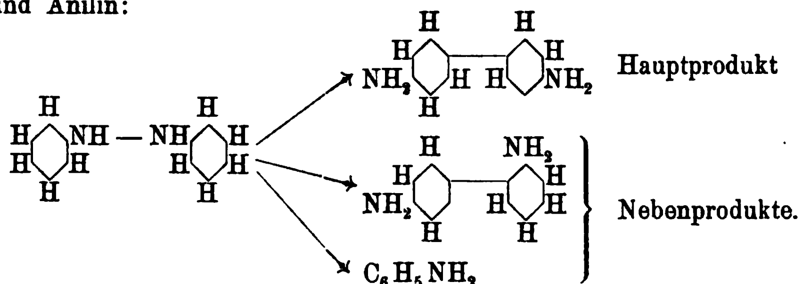


Fig. 140.

Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins berichtet W. Löb in mehreren Veröffentlichungen (Ber. **33**, 2329. Z. f. Elektroch. **7**, 320—328 u. 333—338). Haeussermann hat zuerst gezeigt (Chem. Ztg. **17** [1893], 129), dass Nitrobenzol bei elektrochemischer Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung unter anderem Benzidinsulfat liefert; die Ausbeute ist gering. Eine Verbesserung hat an zwei Punkten einzugreifen: 1. Müssen unter den bei der elektrolytischen Reduktion von den zahlreichen neben- und nacheinander eintretenden, durch Haber (siehe oben) genau festgestellten Umsetzungen alle diejenigen möglichst ausgeschlossen werden, welche nicht zum Hydrazobenzol, der Muttersubstanz des Benzidins, führen. 2. Muss die Umlagerung des Hydrazobenzols in dem Maasse, wie es sich bildet, fortlaufend bewirkt werden. Denn bei dieser

Umlagerung entstehen ausser Benzidin als Nebenprodukte Diphenylin und Anilin:



Diese Nebenprodukte treten nun zurück, wenn nicht, wie üblich, grössere Mengen Hydrazobenzol der Einwirkung von Säure behufs Umlagerung auf einmal unterworfen werden, sondern die kleinen Mengen, die sich in jedem Augenblick während der elektrolytischen Reduktion fortlaufend bilden.

Was Punkt 1 anbelangt, so handelt es sich darum, das Nitrobenzol möglichst vollständig zu Azoxybenzol oder Azobenzol zu reduziren, da aus diesen beiden Stoffen bei weiterer Reduktion das Hydrazobenzol entsteht. Dieser Anforderung kann nur in alkalischer Lösung entsprochen werden, weil nur in einer solchen die Kondensation der beiden ersten Reduktionsprodukte des Nitrobenzols, des Nitrosobenzols und Phenylhydroxylamins rasch erfolgt, während sie in saurer Lösung langsam vor sich geht und deshalb der grösste Theil des Phenylhydroxylamins theils in p-Aminophenol umgelagert, theils zu Anilin weiter reduzirt wird. Andererseits muss die Reduktion des Azoxy- oder Azobenzols in saurer Lösung geschehen, um der Anforderung 2, der fortlaufenden Umlagerung des Hydrobenzols, zu genügen. Daraus geht hervor, dass die Erzeugung von Benzidin aus Nitrobenzol in einem Zuge stets mangelhaft gelingen wird, während diejenigen Verfahren Erfolg versprechen, welche erst die Azoxy- oder Azostufe in alkalischer, dann die weitere Reduktion in saurer Lösung erzielen. Wie weit die unmittelbare Benzidinbildung in saurer Lösung sich erreichen lässt, kann man aus nachstehender Tabelle I ersehen.

Eine weitere Tabelle II giebt darüber Aufschluss, welche Ausbeuten an Benzidin erhalten werden, wenn man vom Azobenzol ausgeht.

Man sieht aus dieser Versuchsreihe, dass nur solche Säurekonzentrationen für die Benzidinbildung günstig sind, bei welchen die Umlagerung des Zwischenproduktes Hydrazobenzol schneller verläuft als die Reduktion des Azobenzols.

Tabelle I. Kathodenlösungen: 10 g Nitrobenzol, 120 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser.

Nr.	Zusatz an H_2SO_4	Ergebniss	Nebenprodukte	Ausbeute an Benzidin in Prozent
1	5 g	3,05 g Benzidinsulfat	Anilin, Azoxybenzol[1]	26,6% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes.
2	6 „	3,06 „ „	Anilin, Azoxybenzol, Spuren Azobenzol	26,6% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes.
3	8 „	3,5 „ „	Anilin, Azoxybenzol	30,5% der Theorie, 23% des Nitrobenzolgewichtes.
4	10 „	4,8 „ „	Anilin, Azoxybenzol	41,9% der Theorie, 32% des Nitrobenzolgewichtes.
5	12 „	6,1 „ „	Anilin, Azoxybenzol	53,2% der Theorie, 40,2% des Nitrobenzolgewichtes.
6	13 „	6,7 „ „	Anilin, Azoxybenzol, p-Amidophenol[2]	58,4% der Theorie, 44,4% des Nitrobenzolgewichtes.
7	15 „	5,8 „ „	Anilin, Amidophenol	50,6% der Theorie, 38% des Nitrobenzolgewichtes.
8	20 „	3,04 „ „	Anilin, Amidophenol	26,5% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes.
9	50 „	—	Anilin, Amidophenol	—

1) Diphenylin entsteht bei allen Versuchen in wechselnder, doch sehr untergeordneter Menge.
2) Neben Amidophenol waren stets geringe Mengen p-Phenitidin entstanden.

Tabelle II.

Nr.	Elektrolyt	Kathode	Intens. in Amp.	Strom-dichte	Amp.-Stdn.	Theoretische Amp.-Stdn.	Tem-peratur	Ergebniss
1	8 g Azobenzol 150 ccm HCl (spez. Gew. 1,19)	Platin 5 × 10 cm	0,95	0,95 pro 100 qcm	15,6	zu Benzidin 2,21 Amp.-Stdn., zu Anilin 4,38 Amp.-Stdn.	18°	2 g Benzidinsulfat = 17,4% der Theorie. Viel unverändertes Azobenzol. Nebenprodukt: Anilin.
2	4 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 99,5% 35 ccm HCl	„	1	1	12	zu Benzidin 1,1 Amp.-Stdn., zu Anilin 2,2 Amp.-Stdn.	20°	2,4 g Benzidinsulfat = 40% der Theorie. Nebenprodukt: Anilin.
3	1 g Azobenzol 100 ccm Alkohol 35 ccm HCl	„	0,8	0,8	12	„	20°	Sehr wenig Benzidin und Anilin. Hauptmenge des Azobenzols unverändert.

								benzols unverändert.
5	8 g Azobenzol 75 g konz. H_2SO_4	Blei 5 × 10	1,5	1,5	15	„	18°	4 g Benzidinsulfat = 34 % der Theorie. Viel unverändertes Azobenzol. Nebenprodukte: Anilin und komplizirte gefärbte Basen.
6	8 g Azobenzol 75 g H_2SO_4	Kupfer-Drahtnetz 5 × 10	2	2	20	„	26°	ca. 1 g Benzidinsulfat = 9 % der Theorie. Kupfer stark gelöst; Azobenzol grösstentheils unverändert.
7	8 g Azobenzol 80 ccm Alkohol 75 g H_2SO_4	Nickel-Drahtnetz 10 × 10	0,5	1	6	„	20°	ca. 3,5 g Benzidinsulfat = 28 % der Theorie. Viel Azobenzol unverändert. Nebenprodukt: Anilin.
8	8 g Azobenzol 80 ccm Alkohol 75 g H_2SO_4	„	0,5	1	6	„	65°	Bildung von Azobenzolsulfosäuren, kein Benzidin, wahrscheinlich Benzidinsulfosäuren (Diazoprobe).
9	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 30 g H_2SO_4	„	0,9	1,8	9	„	20°	ca. 4 g Benzidinsulfat = 35 % der Theorie. Azobenzol unverändert. Nebenprodukt: Anilin.
10	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 25 g H_2SO_4	Nickel-Drahtnetz 5 × 10	1,8	1,8	5	„	25°	6 g Benzidinsulfat = 51 % der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. ca. 0,3 g Anilin und 0,3 g Diphenylin.
11	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 20 g H_2SO_4	„	0,9	0,9	5	„	23°	9,9 g Benzidinsulfat = 80 % der Theorie. Spuren Azobenzol unverändert. 0,3 g Anilin, 0,25 g Diphenylin.
12	8 g Azobenzol 180 ccm Alkohol 20 g H_2SO_4	„	0,9	0,9	7	„	20°	5,9 g Benzidinsulfat = 51 % der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. Nebenprodukte: Anilin, Diphenylin.
13	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 15 g H_2SO_4	„	0,9	0,9	6	„	20°	5,6 g Benzidinsulfat = 48 % der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. Anilin beginnt reichlicher aufzutreten.
14	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 10 g H_2SO_4	„	0,9	0,9	7	„	20°	3,9 g Benzidinsulfat = 33 % der Theorie. Mehr Azobenzol unverändert. Anilin reichlich.
15	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 5 g Schwefelsäure	„	1	1	5	„	20°	Es resultirt viel unverändertes Azobenzol und viel Anilin neben wenig Benzidin. Das Azobenzol scheint sich aus nicht umgelagertem Hydrazobenzol zurückzubilden.

Weitere Versuche ergaben als günstigste Temperatur 20 bis 30°, da bei höheren Wärmegraden die Bildung des Diphenylins auf Kosten der des Benzidins zunimmt.

Als günstigstes Kathodenmetall erwies sich Quecksilber oder Nickel; Quecksilber ist aus folgendem Grunde vorzuziehen:

Das Benzidinsulfat scheidet sich auf der Kathode selbst ab und zwar ziemlich festhaftend, was sich bei starren Elektroden, auch wenn diese selbst als Rührer verwandt werden, durch Abnahme der Stromausbeute bei fortschreitender Benzidinbildung bemerkbar macht. Bei Quecksilberkathoden ist es aber leicht möglich, den Rührer so nahe über der Oberfläche arbeiten zu lassen, dass das Benzidinsulfat, welches natürlich auf der flüssigen Elektrode nicht festhaftend sich abscheidet, aufgewirbelt wird, und die blanke Metalloberfläche stets in Thätigkeit bleibt.

Was die zweckmässigste Stromdichte bei Quecksilberelektroden betrifft, so ist, wie schon mehrfach hervorgehoben, die Rührthätigkeit von grossem Einfluss. Bei vorzüglicher Rührung können Stromdichten von 4 bis 5 Amp. pro 100 qcm noch voll zur Ausnutzung gelangen; es ist am einfachsten, durch Probiren das Maximum der Stromdichte festzustellen, bei welcher vollständige Ausnutzung noch erfolgt.

Zur Ausführung der Reduktion mit Quecksilberelektroden benutzt man den oben beschriebenen und abgebildeten Apparat. In einem Thoncylinder von 4,4 cm innerem Durchmesser und 220 ccm Rauminhalt wurde mit reinem Quecksilber die Kathode in der angegebenen Weise hergestellt, deren wirksame Oberfläche also 15,2 qcm betrug.

Die Kathodenflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 8 g Azobenzol, in 150 ccm Alkohol von 99,5 % — bei Anwendung verdünnteren Alkohols krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur Azobenzol aus —, der unter Kühlung 20 g konzentrirte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln der Lösung zugesetzt werden.

Nach Beendigung der Reduktion ist der Thoncylinder mit einem rein weissen Niederschlag von Benzidinsulfat in einer ganz schwach grünlich gefärbten Flüssigkeit gefüllt. Man spült das Ganze mit Wasser in einen Scheidetrichter, lässt das Quecksilber ab und filtrirt das Benzidinsulfat, welches durch Waschen mit Wasser sofort rein erhalten wird.

Im Filtrat sind geringe Mengen von Diphenylin- und Anilinsulfat gelöst.

Durch Versuche ist nachgewiesen, dass sich in dem nämlichen Apparate mit Quecksilberkathode auch die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Flüssigkeit sehr gut durchführen lässt. Um also aus Nitrobenzol Benzidin zu erhalten, reduzirt man erst in alkalischer Lösung zum Azobenzol, säuert dann die erkaltete Kathodenflüssigkeit mit Schwefelsäure stark an und führt in der sauren Lösung die Reduktion zu Ende.

Die Ausbeute an Benzidin beträgt 57 % bis 59 % des angewandten Nitrobenzols, entsprechend 76 % bis 80 % der Theorie.

Eine einfache, elektrolytische Methode zur Darstellung des Azoxybenzols ist bisher noch nicht bekannt gegeben. Zwar ist es das in saurer und alkalischer Reduktion stets entstehende Produkt, welches fast bei allen nicht völlig durchgeführten Elektrolysen auftritt; die Ausbeuten jedoch in Bezug auf den Strom, wie auf die Substanz waren durchaus mangelhaft, wenn man von einem kleinen Versuch Haber's (Z. f. Elektroch. **4**, 507) absieht, welcher durch die Begrenzung des Kathodenpotentials die Azoxyphase festgehalten hat.

Das Azoxybenzol entsteht durch Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin. Ferner setzt sich Phenylhydroxylamin unter Einwirkung von freiem Alkali in Azoxybenzol und Anilin um, wenn die Gegenwart oxydirender Agentien ausgeschlossen ist. Um die Anilinbildung zu vermeiden, muss man die Reduktionsgeschwindigkeit mithin so niedrig halten, dass die erste Kondensation glatt verläuft, ohne durch Anreicherung an Phenylhydroxylamin das Eintreten der zweiten Reaktion zu ermöglichen. Das lässt sich durch Regelung der Stromintensität leicht erreichen. Arbeitet man nun in alkoholisch-alkalischer Lösung, so findet man trotz aller Kautelen, wie Begrenzung des Kathodenpotentials und starker Rührwirkung, stets Azobenzol, auch wenn man den Versuch vorzeitig unterbricht. Es scheint mithin, als ob die Kondensation zweier Moleküle Phenylhydroxylamin zu Azobenzol in alkoholisch-alkalischer Flüssigkeit stets mit eintritt, oder dass immer die Bedingungen vorliegen, welche Bildung von Hydrazobenzol und dessen Kondensation mit Nitrobenzol zu Azobenzol ermöglichen.

Bei Suspension des Nitrobenzols in wässeriger Natronlauge dagegen liefert die elektrolytische Reduktion Azoxybenzol, ohne dass, auch bei grossem Ueberschuss an Strommenge, Azobenzol auftritt.

Es war noch die Frage, ob es gelingt, die Anreicherung von Phenylhydroxylamin vollständig zu vermeiden, um Anilinbildung, sei es durch einfache Reduktion, sei es durch Zerfall des Phenylhydroxylamins in Azoxybenzol und Anilin auszuschliessen.

Die nothwendigen Bedingungen lassen sich nun elektrolytisch leicht erreichen; die wesentlichste und nothwendige Voraussetzung für den guten Verlauf des Versuches ist die Thätigkeit des Rührers, mit dessen Hülfe man trotz der geringen Löslichkeit des Nitrobenzols in Alkali selbst bei hohen Stromdichten quantitative Stromausbeute erreichen kann. Die Hauptfunktionen des Rührers sind die Verhütung von störenden Verarmungserscheinungen an der Kathode und die Herstellung einer stets an Nitrobenzol gesättigten Lösung mit grosser Geschwindigkeit.

Zur Ausführung dieses Versuches werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm zwei- bis vierprozentiger wässeriger Alkali- oder Alkalisalzlösung suspendirt und die Flüssigkeit in der schon geschilderten Anordnung entweder mit einer Quecksilber- oder einer Nickeldrahtnetz-Kathode im Thoncylinder der kathodischen Einwirkung des Stromes unterworfen. Als Anodenflüssigkeit benutzt man eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat, welche schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist, als Anode ein Platinblech.

Bei Verwendung von festen Metallkathoden wählt man am besten diese selbst als Rührer.

Nachdem das Rührwerk in kräftige Thätigkeit gesetzt ist, schaltet man den Strom mit einer Kathodendichte von 5 bis 7 Amp. ein und führt die Elektrolyse bis zur regelmässigen Wasserstoffentwicklung durch. Theoretisch werden für 10 g Nitrobenzol 6,57 Ampère-Stunden verbraucht; ein Verbrauch von 7 Ampère-Stunden genügt vollständig zur Durchführung des Versuches.

Die Kathodenflüssigkeit ist nach Beendigung der Elektrolyse mit einem hellgelben Oel erfüllt, welches beim Umschütteln alsbald fest wird. Durch Wasserdampf werden Spuren Anilin und etwas Azoxybenzol übergetrieben; Azobenzol konnte in keinem Versuche nachgewiesen werden, ein Beweis auch dafür, dass trotz des Stromüberschusses sich kein Hydrazobenzol aus dem Azoxybenzol gebildet hatte. Das rückständige Oel wird nunmehr ausgeäthert, ebenso wie das angesäuerte Dampfdestillat, und die ätherischen Auszüge mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Azoxybenzol in den bekannten Krystallen vom Schmelzpunkt 36° in einer Ausbeute von ca. 90 % der Theorie.

Bei dieser Darstellung des Azoxybenzols ist das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenlösung überflüssig, da die Kondensation zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol sehr schnell verläuft und das letztere gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist.

Ebenso leicht und in derselben Ausführung lässt sich aus o-Nitrotoluol Azoxytoluol darstellen, welches in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 59 bis 60° gewonnen wird.

Die Reduktion des Azoxybenzols zum Benzidin verläuft ebenso wie die des Azobenzols; die hierfür ermittelten Verhältnisse lassen sich auf die Azoxybenzol-Reduktion übertragen mit dem Unterschiede, dass der Stromverbrauch doppelt so hoch ist.

Man erhält 80 bis 82% der Theorie an Benzidin. Auch hier entstehen als Nebenprodukte geringe Mengen von Anilin und Diphenylin, während eine Spaltung des Azoxybenzols — bemerkbar durch das event. Auftreten von p-Amidophenol neben dem Anilin — bei Vermeidung höherer Temperaturen nicht beobachtet wurde.

Mit den vorliegenden Darlegungen ist zugleich theilweise Bericht erstattet über eine weitere Veröffentlichung W. Löb's: Studien über elektrolytische Reduktionen (Z. f. physik. Chem. **34**, 641—668), welche auch schon in diesem Jahrbuche S. 252 berücksichtigt ist. Ausserdem hat Löb sich die technische Anwendung eines Verfahrens zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen durch das D. R.-P. Nr. 116467 (1900) schützen lassen. Die Patentschrift ist eine übersichtliche Zusammenfassung seiner oben erläuterten Schlussfolgerungen und praktischen Versuche, weshalb ihr wesentlicher Inhalt hier kurz wiedergegeben wird.

Für die elektrochemische Gewinnung von Benzidin sind bisher zwei Wege bekannt gegeben; auf dem einen wird Nitrobenzol zu Hydrazobenzol an der Kathode reduzirt und dann in üblicher Weise durch Säuren in Benzidin umgelagert (D. R.-P. Nr. 100234); auf dem andern erfolgt die Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung und wird dann in alkoholisch-saurer Lösung weitergeführt, wobei das entstehende Hydrazobenzol sich sogleich in Benzidinsalz umlagert (D. R.-P. Nr. 116871). Nach dem vorliegenden Verfahren wird Nitrobenzol erst zu Azoxybenzol reduzirt, und zwar in verdünnter wässeriger Natronlauge durch ein Rührwerk suspendirt; hierauf wird die Kathodenflüssigkeit angesäuert und das darin suspendirte Azoxybenzol bei weiterer Stromzufuhr gleichzeitig zu Hydrazobenzol reduzirt und zu Benzidin umgelagert.

Beispiel. 10 Theile Nitrobenzol werden in 40 bis 60 Theilen einer zwei- bis vierprozentigen wässerigen Natronlauge oder einer entsprechend konzentrirten Alkalisalzlösung suspendirt und unter der Thätigkeit eines Rührers, welchen die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden bei

Stromdichten bis etwa 10 Amp. auf 100 qcm bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reduzirt. Sodann lässt man 20 Theile Schwefelsäure in 50 Theilen Wasser zufliessen und reduzirt bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist.

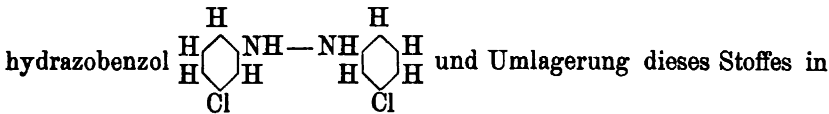
Ganz ähnliche Ueberlegungen wie dem obigen Löb'schen Patente liegen dem früheren der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer zu Grunde (D. R.-P. Nr. 116871 [1899], Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen). Auf Grundlage des D. R.-P. Nr. 100233, bezw. Nr. 100234 werden Benzidine in der Art gewonnen, dass Nitrokörper elektrochemisch zu Hydrazokörpern reduzirt und diese dann in üblicher Weise mittels Säuren umgelagert werden. Das neue Verfahren führt die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung nur bis zur Azostufe durch, säuert dann die Kathodenlauge an und vereinigt nun die weitere Reduktion und die Umlagerung in eine Operation. Dabei sollen wesentlich bessere Ausbeuten an Benzidinen erhalten werden, weil man den Reaktionsverlauf so regeln kann, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit stets grösser bleibt als die Reduktionsgeschwindigkeit, wodurch die Diphenylinbildung gehemmt wird.

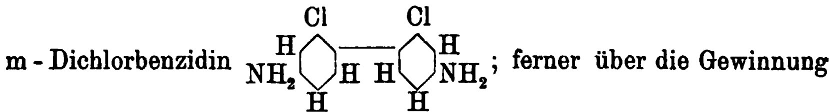
Beispiel. 10 Theile Nitrobenzol werden in 90 Theilen 70 prozentigen Alkohols unter Zusatz von 2 Theilen Aetznatron bei einer Temperatur von 60 bis 80° zu Azobenzol reduzirt. Sodann lässt man 25 Theile konzentrirte Schwefelsäure zufliessen und reduzirt gleichfalls bei 80° bis zur Beendigung des Versuches. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiterer Grenzen schwanken. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Benzidinsulfat abfiltrirt.

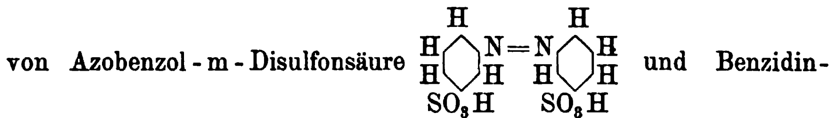
Gegen dieses Verfahren spricht zunächst der Umstand, dass die Diaphragmen durch die Berührung mit erst stark alkalischer, dann stark saurer Lösung weit stärker angegriffen werden, als wenn kein solcher Wechsel eintritt; ferner verstopfen sich mehr oder minder die Poren, wodurch der Widerstand ansteigt; schliesslich ist die Annahme der Patentschrift unzutreffend, dass durch weitere Reduktion der Hydrazokörper, beispielsweise des Hydrazobenzols, in alkalischer Lösung erheblich Anilin entstehe, was in saurer Lösung durch die Umlagerung zu Benzidin verhindert werde. In Wirklichkeit bildet sich das Anilin schon bei der Darstellung des Azobenzols durch Reduktion des als Zwischenprodukt auftretenden Phenylhydroxylamins und zwar nur in sehr geringer Menge. Allerdings bilden sich bei manchen komplizirteren Nitrokörpern reichlich Amine, aber das oben beschriebene Verfahren bietet in solchen Fällen keine Abhülfe.

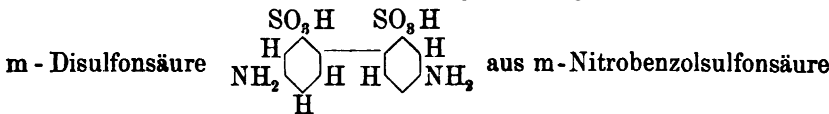
D. R.-P. Nr. 108427 (von 1898) der Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld bezieht sich auf ein Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern und bildet einen Zusatz zum D. R.-P. Nr. 100234 (Zeitschr. f. Elektroch. 5, 435), wodurch die dort beschriebene Arbeitsweise auf die oben genannten drei Klassen von Nitrokörpern ausgedehnt wird. Es finden sich Angaben über die Reduktion von m-Nitrochlorbenzol zu m-Dichlorazoxybenzol


m-Dichlorazobenzol, m-Dichlor-


hydrazobenzol und Umlagerung dieses Stoffes in

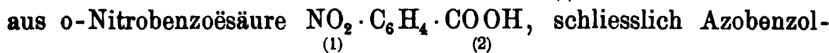

m-Dichlorbenzidin; ferner über die Gewinnung

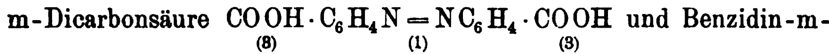

von Azobenzol-m-Disulfonsäure und Benzidin-

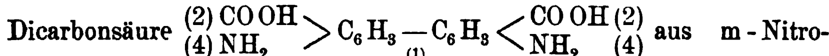

m-Disulfonsäure aus m-Nitrobenzolsulfonsäure

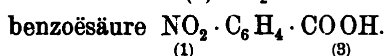

, Azobenzol-o-Dicarbonsäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$


und o-Diamidodiphensäure $\begin{matrix}(3)\,COOH\\(4)\,NH_2\end{matrix}\!>C_6H_3 \underset{(1)}{-} C_6H_3<\!\begin{matrix}COOH\,(3)\\NH_2\quad(4)\end{matrix}$


aus o-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$, schliesslich Azobenzol-


m-Dicarbonsäure $\underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$ und Benzidin-m-


Dicarbonsäure $\begin{matrix}(2)\,COOH\\(4)\,NH_2\end{matrix}\!>C_6H_3 \underset{(1)}{-} C_6H_3<\!\begin{matrix}COOH\,(2)\\NH_2\quad(4)\end{matrix}$ aus m-Nitro-


benzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$.

Bei den D. R.-P. Nr. 109051 (1898) von C. F. Bochringer u. Söhne u. C. Messinger, Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten, handelt es sich in erster Linie um die Reduktion von Nitrokörpern. Löst man den durch den Strom zu verändernden Nichtelektrolyten in leitenden Lösungsmitteln, wie Säuren, Alkoholen etc., so beteiligen sich diese an der Reaktion, eine hohe Spannung ist erforderlich, und man braucht zum völligen Lösen des Nichtelektrolyten oft bedeutende Mengen des Lösungsmittels. Um diese Missstände zu umgehen, füllen die Erfinder die zu reduzirende Flüssigkeit, oder, falls ein fester Körper der elektrolytischen Einwirkung unterworfen werden soll, eine Lösung desselben in einem geeigneten, nicht dissociirenden Lösungsmittel in eine poröse, aus einem Leiter erster Klasse, z. B. Kohle, bestehende Zelle, durch welche sie während der Elektrolyse hindurchgepresst wird.

Zur besseren Erläuterung des Verfahrens möge als Beispiel die Reduktion des Nitrobenzols dienen. In einem Behälter befindet sich eine Bleielektrode, ein Thondiaphragma und in letzterem eine Kohlenzelle. Die Bleielektrode dient als Anode, die Kohlonzelle als Kathode. Der äussere Behälter und die Thonzelle werden mit 30 proz. Schwefelsäure als Elektrolyt gefüllt, während durch die Kohlezelle Nitrobenzol bei einem Ueberdruck von ca. 0,5 Atm. nach der Thonzelle zu hindurchgedrückt wird. Durch die feine Vertheilung des Nitrobenzols auf der Kohlenelektrode ist dies nun gewissermaassen zu einer Nitrobenzolelektrode geworden, und der an dieser Nitrobenzolkathode ausgeschiedene Wasserstoff tritt mit derselben ausserordentlich rasch und vollkommen in Reaktion. Elektrolysirt man bei einer Stromdichte von 2 Amp. pro Quadratdecimeter und lässt die Temperatur des Bades 25° nicht übersteigen, so wird hierbei das Nitrobenzol nur zu Phenylhydroxylamin reduzirt, welches nach dem Neutralisiren der schwefelsauren Lösung leicht mit Aether extrahirt werden kann. Während des Versuches beträgt die Badspannung nur 2,5 bis 3 Volt.

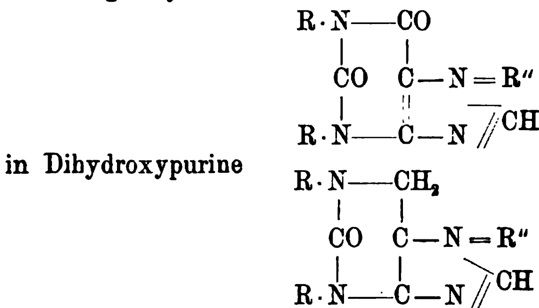
Bei der Versuchsanordnung dieses Beispieles wird Phenylhydroxylamin in befriedigender Ausbeute erhalten, da bei der niederen Temperatur eine Umlagerung in Amidophenol in erheblichem Maasse nicht eintritt.

In den D. R.-P. Nr. 96364 und Nr. 100136 findet sich die Darstellung von Diamidoanthrarufindisulfonsäure und Diamidochrysazindisulfonsäure aus den entsprechenden Nitrokörpern beschrieben. Nach dem D. R.-P. Nr. 105501 (1898) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, III. Zusatzpatent zu D. R.-P. Nr. 96364 (1897), lassen sich Dinitroanthrarufindisulfonsäure und

Dinitrochrysazindisulfonsäure vortheilhafter mit Hilfe des Stromes als auf rein chemischem Wege Ju Animen reduziren.

Beispiel: 15 K. Dinitroanthrarufindisulfonsaures Natrium werden in 300 K. verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer Kathodenstromdichte von 300 A. auf 1 qm bei 80 bis 90° reduzirt. Als Anodenmaterial dient Platin oder Kohle, die Kathoden bestehen aus Blei; es ist erforderlich, ein Diaphragma anzuwenden und die Kathodenflüssigkeit zu rühren. Die Lösung färbt sich tief blau und scheidet während des Verlaufes der Elektrolyse das Reduktionsprodukt in bronzeglänzenden Nadeln ab, die nach Unterbrechung des Stromes, sobald die Kathodenflüssigkeit sich entfärbt hat, abfiltrirt werden. Die Behandlung der Dinitrochrysazindisulfonsäure ist die nämliche.

J. Tafel ist es gelungen, nach seinem Verfahren der elektrolytischen Reduktion von Carbonylverbindungen eine Anzahl von Xanthinen mit guter Ausbeute zu reduziren (Ber. **32**, 3206; 3194. Jahrb. **6**, 380—381). Dieses Verfahren ist in seinem ganzen Umfange Gegenstand des D. R.-P. Nr. 108577 (1898) der Firma C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim: Verfahren zur Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylirten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung. Das Patent erstreckt sich demgemäss auf die elektrochemische Umwandlung alkylirter Xanthine von der Formel



durch Reduktion eines Carbonyls im Alloxanringe des Xanthinmoleküls zur CH_2-Gruppe.

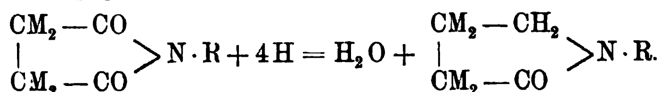
Als Beispiele findet man die Darstellung von Desoxycaffeïn aus Caffeïn und von Desoxytheobromin aus Theobromin eingehend beschrieben.

In unmittelbarem Anschlusse an diese Ergebnisse macht J. Tafel theoretisch und praktisch werthvolle Angaben über die elektrolytische Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung (Ber. **33**, 2209—2224; Z. f. physik. Chem. **34**, 187—228). An dieser Stelle können nur die wichtigsten Punkte

dieser umfangreichen Abhandlungen berührt werden unter Hinweis auf einige frühere Arbeiten gleicher Richtung. (Ann. d. Chem. **301**, 285; Ber. **32**, 68; 3194; 3206. Jahrb. f. Elektroch. **6**, 380—381). Gewöhnlich gelingt die Reduktion schwer angreifbarer Stoffe nur mit Hülfe solcher Kathoden, welche eine hohe kathodische Ueberspannung (Caspari, Z. f. physik. Chem. **30**, 89) besitzen, beispielsweise Quecksilber oder besser Blei. Gerade aus diesem Grunde vermag die Gegenwart höchst geringfügiger Mengen fremder Metalle in der Kathodenflüssigkeit oder auf der Kathode den Reduktionsvorgang zu hemmen oder ganz zu verhindern. Am schlimmsten wirkt Platin, dann in abnehmender Reihenfolge Silber, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Zink und Eisen. Besonders günstig ist die Wirkung der Kathoden, wenn sie vor dem Gebrauch eine oberflächliche Oxydation erlitten haben. Für die Stromstärke in A. auf 1 l Kathodenflüssigkeit benutzt Tafel den Ausdruck „Stromkonzentration“ und weist besonders darauf hin, dass die Abkürzung der Reduktionsdauer nach Möglichkeit zu erstreben sei, einmal um Zeit zu ersparen, dann aber um störende Veränderungen der Produkte zu vermeiden, ein Umstand, dem schon früher das von Elbs empfohlene Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern ausdrücklich Rechnung trägt (dieses Jahrb. **5**, 434—442). Die gewünschte kurze Versuchsdauer wird bei gleicher Stromkonzentration um so besser erzielt, je grösser die Kathode im Verhältniss zum Volum der Kathodenflüssigkeit ist.

Um sich über den Verlauf einer Reduktion zu orientiren, arbeitet Tafel in einem geschlossenen Apparat und vergleicht die Menge des unbenützt entweichenden Wasserstoffs mit der von einem Knallgasvoltameter gelieferten; für präparetive Darstellung dagegen dient ein offener Apparat. Die Einrichtung für Elektrolyse sowohl wie für Gasmessung sind genau beschrieben; K. Elbs hat daraus Veranlassung genommen, einen früher von ihm für ähnliche Zwecke benutzten Thonzellenverschluss wieder in Erinnerung zu bringen, da er in manchen Fällen vortheilhaft erscheint (Z. f. Elektroch. **7**, 119).

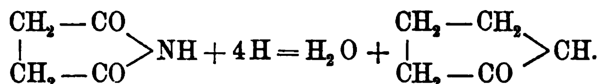
Von J. Tafel u. Baillie begonnene Untersuchungen (Ber. **32**, 68—77; Jahrb. **6**, 379—380) sind von J. Tafel u. M. Stern weitergeführt worden. (Ber. **33**, 2224—2236). Die für das Succinanil festgestellte Reduktion zu Phenylpyrrolidon lässt sich auf das Saccinimid und seine Homologen übertragen, so dass allgemein die Gleichung gilt:



$$\begin{matrix} CM_2-CO \\ | \\ CM_2-CO \end{matrix}\!\!>N\cdot R + 4H = H_2O + \begin{matrix} CM_2-CH_2 \\ | \\ CM_2-CO \end{matrix}\!\!>N\cdot R.$$

Neben den Pyrrolidonen entstehen geringe Mengen von Pyrrolidinen $\begin{matrix} CM_2 - CM_2 \\ | \\ CM_2 - CM_2 \end{matrix} > N \cdot R$, jedoch gelingt es nicht, diesen Vorgang zur Hauptreaktion zu machen.

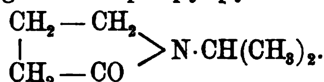
Unter Berücksichtigung der oben erläuterten Vorsichtsmassregeln gewinnt man aus Succinimid 60 % der theoretischen Ausbeute an Pyrrolidon:



$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > NH + 4H = H_2O + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > CH.$$

Zur Darstellung des Succinimids aus Bernsteinsäure wird eine gute Vorschrift gegeben.

Isopropylsuccinimid $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > N \cdot CH(CH_3)_2$ liefert 78 % der berechneten Menge an Isopropylpyrrolidin



$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > N \cdot CH(CH_3)_2.$$

Mehr Schwierigkeiten macht wegen seiner Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure das p-Tolylsuccinimid $(CH_2)_2(CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, welches sich nur in 95 prozentiger Schwefelsäure zum p-Tolylpyrrolidon $(CH_2)_2(CO)(CH_2)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ reduziren lässt.

In einiger Beziehung zu den Tafel'schen Arbeiten sowohl wie zu früheren Patenten der Firma E. Merck (Jahrb. 6, 381) steht ein Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton, niedergelegt in dem D. R. P. Nr. 113719 (1899) von E. Merck. In saurer wie in alkalischer Lösung wird Aceton an einer Bleikathode zu Isopropylalkohol und Pinakon reduzirt:

1. $$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

2. $$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = \begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3. \end{matrix}$$

Als Anoden eignen sich alle unlöslichen Metalle; ein Diaphragma ist erforderlich. Saure Lösungen geben weit bessere Ausbeuten, namentlich an Pinakon, als alkalische.

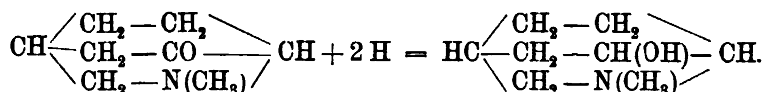
Beispiel:

Kathodenlauge:	9,0 K. Aceton,
	5,7 „ Schwefelsäure, 66 ° B.,
	16,5 „ Wasser.
Anodenlauge:	1,0 „ Schwefelsäure, 66 ° B.,
	10,0 „ Wasser.
Stromdichte:	4 Amp./qdm Kathodenfläche.

Die Abscheidung des Isopropylalkohols und des Pinakons aus der Kathodenlauge, die man vorher durch Alkali oder Erdalkali abstumpfen kann, geschieht mittels kohlensauren Kalis. Die mechanisch von der wässerigen Lauge getrennte Lösung von Pinakon und Isopropylalkohol wird der fraktionirten Destillation unterworfen, bei welcher das Pinakon zuletzt übergeht. Man erhält so bei der Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen aus 100 Theilen Aceton ungefähr 40 Theile Isopropylalkohol und 20 Theile Pinakon.

Durch dieses in beliebigem Massstabe ausführbare elektrochemische Verfahren werden Isopropylalkohol und Pinakon einfach und billig erhältliche Stoffe.

Dem gleichen Gebiete gehört an: Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. D. R. P. Nr. 115517 (1900) von E. Merck. Nach den Angaben des D. R. P. Nr. 96362 entsteht durch elektrochemische Reduktion von Tropinon Tropin:



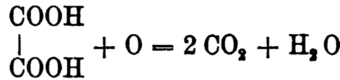
Es wurde nun gefunden, dass, entgegen diesen Angaben, neben Tropin auch ψ-Tropin entsteht, und zwar beim Arbeiten in schwach saurer Lösung bis zu 50 % des angewandten Tropinons. Die Trennung des ψ-Tropins vom Tropin geschieht durch Eindampfen der schwach sauren Kathodenflüssigkeit, Uebersättigen mit Alkali, Ausäthern und Verdampfen des Aetherauszugs auf ein kleines Volum; beim Stehen scheidet sich das in Aether ziemlich schwer lösliche ψ-Tropin schön krystallisirt in fast reinem Zustande aus, während das Tropin in der Mutterlauge bleibt.

Beispiel. 25 g Tropinon werden mit 11 g konzentrirter Schwefelsäure in Wasser auf 180 ccm gelöst und in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysirapparates gebracht, in dessen Anodenraum sich zehnprozentige verdünnte Schwefelsäure befindet. Als Elektroden dienen Bleibleche; die Stromdichte beträgt 1,2 Amp./qdm. Wasserstoffentwicklung tritt an der Kathode erst auf nach Zufuhr der zur Reduktion des Tropinons theoretisch erforderlichen Strommenge.

Ueber Arbeiten auf dem Gebiete der **elektrochemischen Oxydation organischer Stoffe** ist, wie seit Jahren regelmässig, weit weniger zu berichten als über Reduktion.

Reihe	Versuch	Dauer des Versuchs Min.	Anodenoberfläche qcm	Stromstärke Amp.	Badspannung Volt	Temperatur Grad C.	Zunahme des Cu-Voltameters, Gramm	Elektrolyt: Angewandte Oxalsäure	Elektrolyt: Oxals., Gramm rückständige	Elektrolyt: Oxals., Gramm oxydirte	Oxydirte Oxalsäure, äquivalent Gramm Cu	Zersetzungswerth %	Zersetzungswerth für t = 0, aus der Kurve ermittelt, %	Mittlere anodische Stromdichte für die Reihe
I	1	60	18	2,05	4,0	17—19	2,4276	200 ccm Oxalsäure 0,2500 n., = 3,150 g	1,715	1,435	0,725	29,9	28,5	2,06 Amp./18 qcm = 11,43 Amp./qdm
	2	40	„	2,04	4,22	17—18,5	1,6070		2,230	0,920	0,464	28,9		
	3	30	„	2,06	4,0—4,13	16—20	1,2210		2,455	0,695	0,351	28,7		
	4	12	„	2,08	3,87—3,76	17—19	0,4946		2,878	0,272	0,137	27,8		
II	1	110	18	1,520	3,76	16—21	3,3020		1,022	2,128	1,075	32,6	38,5	1,52 Amp./18 qcm = 8,43 Amp./qdm
	2	80	„	1,518	3,76	16,5—20,0	2,3975		1,425	1,725	0,870	36,3		
	3	60	„	1,502	3,70	17—20	1,7801	200 ccm Oxalsäure 0,2495 n., = 3,141 g	1,818	1,323	0,668	37,6		
	4	30	„	1,503	3,70	17—20	0,8905		2,450	0,691	0,349	29,2		
	5	20	„	1,511	3,70	17—20	0,5970		2,694	0,447	0,226	37,8		
	6	11	„	1,540	3,76	18—18,5	0,3343		2,880	0,261	0,1316	39,4		
III	1	60	40	2,06	3,76	16—21	2,4399	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160	1,018	2,142	1,081	44,4	55,5	2,06 Amp./40 qcm = 5,16 Amp./qdm
	2	40	„	2,08	3,63	17—20	1,6413	0,2502 n., = 3,155	1,497	1,658	0,836	50,9		
	3	25	„	2,06	3,63—3,5	16—19,5	1,0169	0,2500 n., = 3,150	2,087	1,063	0,537	52,9		
	4	21	„	2,06	3,65	18—19,5	0,8565	0,2502 n., = 3,155	2,190	0,965	0,486	56,8		
	5	10	„	2,06	3,63	17,5—19,0	0,4072	desgl.	2,712	0,443	0,224	54,9		
IV	1	60	40	1,527	3,4—3,5	16—20	1,8094	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160	1,007	2,153	1,078	60,2	73,0	1,53 Amp./40 qcm = 3,84 Amp./qdm
	2	40	„	1,513	3,4—3,63	17—20	1,1939	0,2502 n., = 3,155	1,515	1,640	0,828	69,3		
	3	30	„	1,580	4,0	17,5—19	0,9357	desgl.	1,852	1,303	0,658	70,3		
	4	20	„	1,530	3,4	17—19,5	0,6049	0,2500 n., = 3,150	2,296	0,854	0,431	71,3		
	5	10	„	1,528	3,4	18—18,5	0,3017	0,2502 n., = 3,155	2,720	0,435	0,220	73,0		
V	1	60	40	1,016	3,25—2,96	17—19,5	1,2029	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160	1,340	1,820	0,918	76,3	82,0	1,00 Amp./40 qcm = 2,50 Amp./qdm
	2	40	„	1,003	3,5—3,4	17—18	0,7931	0,2500 n., = 3,150	1,918	1,232	0,622	78,4		
	3	30	„	0,970	3,2—3,14	17,5—19,5	0,5742	desgl.	2,225	0,925	0,466	81,4		
	4	16	„	1,010	3,2—3,15	17—18,5	0,3193	desgl.	2,636	0,514	0,259	81,2		

R. Norden hat die anodische Oxydation der Oxalsäure:



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

benutzt, um eine Methode zur Bestimmung der wahren Oberflächen von Akkumulatorplatten darauf zu gründen (Z. f. Elektroch. **6**, 397—403; dieses Jahrbuch S. 220 u. 221). Die zugeführten Elektrizitätsmengen wurden durch ein Oettel'sches Kupfervoltameter gemessen, die oxydirten Oxalsäuremengen durch Titration mit Kaliumpermanganat festgestellt. Das Verhalten der Oxalsäure gegenüber einer Bleianode in saurer Lösung lässt sich aus vorstehender Tabelle ablesen.

Für alle Versuche betrug der Gehalt der Lösungen an Schwefelsäure 50 g im Liter.

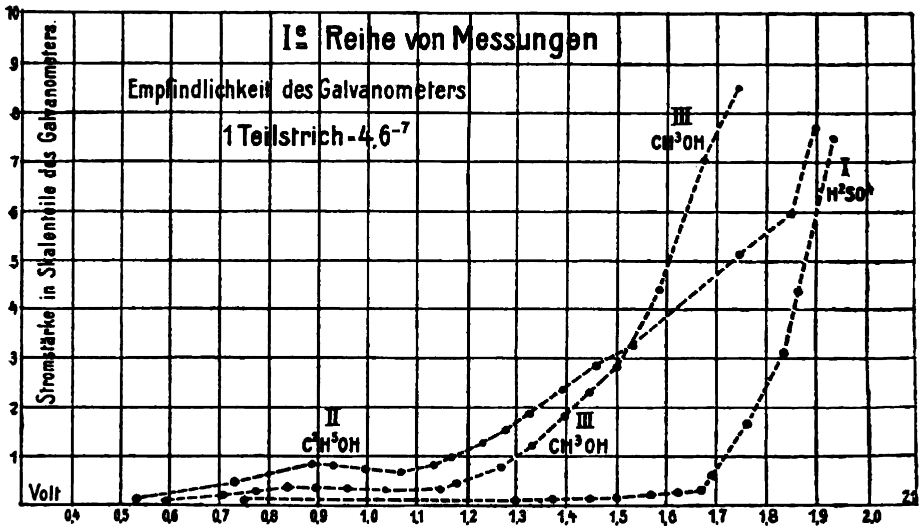


Fig. 141.

Mit der elektrolytischen Oxydation fetter Alkohole befassen sich zwei Arbeiten, eine von O. Dony-Hénault (Z. f. Elektrochem. **6**, 533—543), die andere von K. Elbs und O. Brunner (Z. f. Elektroch. **6**, 604—609). Die erstgenannte Veröffentlichung hat schon im theoretischen Theile des Jahrbuches S. 227—228 kurze Berücksichtigung gefunden. Sie geht davon aus, durch Feststellung der Zersetzungsspannungen bezw. der Aenderungen der Zersetzungsspannung, welche ein Elektrolyt durch Zusatz eines anderen Stoffes erfährt, nachzuweisen, ob überhaupt eine Einwirkung auf diesen Stoff erfolgt und welcher Art sie ist.

Behufs Untersuchung der elektrochemischen Oxydation von Methylalkohol und Aethylalkohol in schwefelsaurer Lösung an einer Platinelektrode wurden folgende Grössen gemessen:

1. Die Zersetzungsspannung der $\overline{OH}$-Ionen in verdünnter Schwefelsäure (dreifach normal), (Kurve I); 2. die Zersetzungsspannung der $\overline{OH}$-Ionen in verdünnter Schwefelsäure (dreifach normal), mit etwa 25 $^0/_0$ Aethylalkohol versetzt (Kurve II); 3. die Zersetzungsspannung der $\overline{OH}$-Ionen in verdünnter H_2SO_4 (dreifach normal), mit etwa 25 $^0/_0$ Methylalkohol versetzt (Kurve III).

Das Diagramm Fig. 141 giebt ein Bild dieser Messungen.

Kurve I.

Verdünnte H_2SO_4 (3,0 normal).

Spannung	Stromstärke	Spannung	Stromstärke	
0,097	— 0,15	1,625	0,28	Die Spannung wird immer in Volt, die Stromstärke in galvanometrischen Skalentheilen ausgedrückt.
0,675	— 0,09	1,69	0,6	
0,75	+ 0,7	1,765	1,75	
1,295	0,12	1,835	3,7	
1,377	0,15	1,865	4,4	
1,445	0,15	1,938	7,5	
1,5	0,18	2	7,10	
1,57	0,25			

Kurve II.

H_2SO_4 mit Aethylalkohol versetzt.

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0	— 0,4	1,07	0,7	1,46	2,83
0,09	— 0,12	1,132	0,81	1,538	3,23
0,53	+ 0,1	1,17	0,98	1,62	3,6
0,73	+ 0,45	1,23	1,26	1,75	5,1
0,89	0,85	1,28	1,52	1,85	6,9
0,93	0,82	1,33	1,82	1,905	7,7
0,995	0,75	1,395	2,33	1,98	> 10

Kurve III.

H_2SO_4 mit Methylalkohol versetzt.

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0	— 0,8	0,95	0,35	1,45	2,3
0,127	— 0,39	1,04	0,3	1,505	2,81
0,335	— 0,03	1,15	0,31	1,59	4,4
0,58	+ 0,02	1,18	0,46	1,68	7
0,71	0,19	1,225	0,61	1,75	8,5
0,775	0,28	1,27	0,78	1,81	10,6
0,84	0,33	1,335	1,2		
0,9	0,35	1,4	1,81		

Eine zweite Reihe von Messungen ergab: 1. die Zersetzungsspannung der $\bar{O}\bar{H}$-Ionen in verdünnter H_2SO_4 (0,9 normal), (Kurve A); 2. die Zersetzungsspannung der $\bar{O}\bar{H}$-Ionen in verdünnter H_2SO_4 (0,9 normal) mit etwa 20% Aethylalkohol versetzt (Kurve B); 3. die Zersetzungsspannung der $\bar{O}\bar{H}$-Ionen in verdünnter H_2SO_4 (0,9 normal) mit etwa 20% Acetaldehyd versetzt (Kurve C).

Die Fig. 142 liefert ein Bild dieser Messung.

Kurve A.

H_2SO_4 (0,9 normal).

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0,075	— 0,2	1,3	0,15	1,71	0,59
0,64	— 0,01	1,385	0,18	1,765	1,45
0,712	+ 0,02	1,46	0,4	1,80	2,35
0.795	+ 0,08	1,52	0,45	1,9	5
0,86	0,05	1,585	0,25	1,949	7,85
1,15	0,08	1,635	0,21		
1,23	0,09	1,663	0,35		

Kurve B.

H_2SO_4 mit 20% Aethylalkohol versetzt.

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0,05	— 0,9	0,77	0,28	1,22	0.95
0,18	— 0,4	0,85	0,35	1,295	2,8
0,33	— 0,2	0,92	0,42	1,37	4,75
0,462	— 0,05	0,99	0,35	1,44	4,75
0,61	0,19	1,07	0,28	1,53	5,1
0,69	0,22	1,14	0,35		

Kurve C.

H_2SO_4 mit 20% Acetaldehyd versetzt.

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0,03	— 0,09	1,33	0,71	1,75	1,7
0,61	0	1,41	0,82	1,79	2,45
0,965	+ 0,05	1,52	0,85	1,82	2,85
1,11	0,08	1,58	0,85	1,93	7,5
1,24	0,3	1,67	1,32		

Alle diese Messungen sind gegen eine Wasserstoffelektrode ausgeführt worden, deren Potential gleich 0 gesetzt wurde.

Die Vergleichung der Kurven zeigt, dass die Entladung der $\bar{O}\bar{H}$-Ionen in verdünnter Schwefelsäure bei einem niedrigeren Potential stattfindet, wenn der anodische Raum Aethyl- und Methyl-

alkohol enthält. Ist im Gegentheil in der Nähe der Anode Acetaldehyd vorhanden, so ist die Entladung der $\overline{O}H$-Ionen nicht erleichtert.

Daraus muss man schliessen, dass die Oxydation des Alkohols bis zur Aldehydbildung eines viel niedrigeren Druckes des abgeschiedenen Sauerstoffs bedarf, als die Oxydation des Alkohols bis zur Essigsäurebildung.

Folglich ist zu erwarten, auf elektrochemischem Wege eine quantitative Oxydation des Aethylalkohols zu Acetaldehyd zu erzielen, sobald man während des Versuchs das anodische Potential stets zwischen 1,33 und 1,66 Volt hält. Die Ergebnisse bestätigten diese

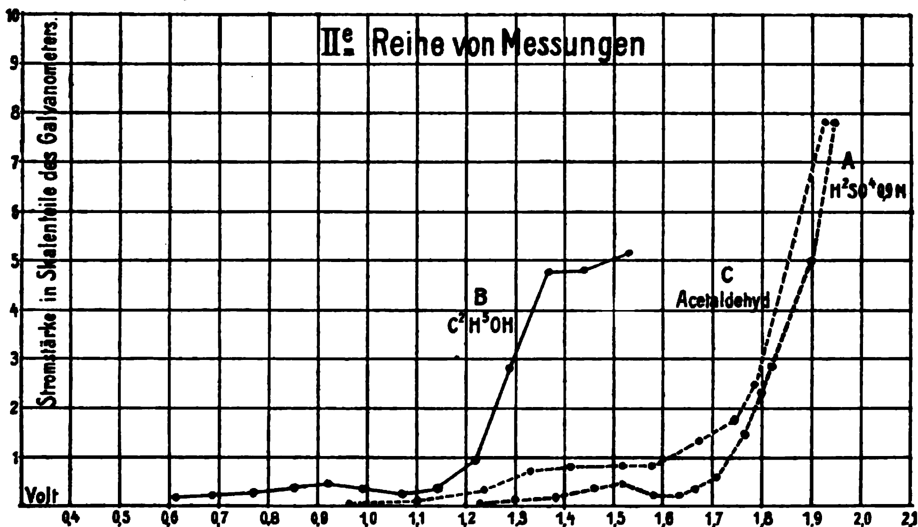


Fig. 142.

Erwartung vollkommen; es entstand unter den genannten Bedingungen quantitativ Acetaldehyd, keine Essigsäure.

Für Methylalkohol dagegen wurde nachgewiesen, dass sich kein Formaldehyd bildet, vermuthlich als primäres Oxydationsprodukt dagegen Methylal.

Die Untersuchungen von K. Elbs und O. Brunner erstrecken sich auf die Vorgänge, welche sich abspielen, wenn einwerthige Fettalkohole in wässeriger, durch Schwefelsäure leitend gemachter Lösung an Anoden aus Platin, platinirtem Platin und Bleisuperoxyd der Stromwirkung ausgesetzt werden.

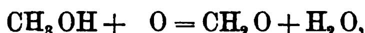
Von primären Alkoholen wurden gewählt: Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Isoamylalkohol;

von sekundären: Isopropylalkohol.

Für alle Versuche diente der nämliche Apparat, bestehend aus einem Glascylinder mit zehnprozentiger Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit, einem Nickeldrahtnetz als Kathode, und einer Thonzelle als Anodenkammer; diese wurde jeweils mit 200 ccm Anodenflüssigkeit beschickt und mit einem Gummistopfen verschlossen, in welchen die Anode, ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr eingesetzt waren; an das Rohr schloss sich unter Zwischenschaltung eines leeren oder mit Chlorcalcium beschickten U-Rohres ein Kaliapparat und eine Glasbürette. Das entweichende Kohlendioxyd wurde somit gewichtsanalytisch, Sauerstoff und Kohlenoxyd (nicht gleichzeitig) gasanalytisch bestimmt in Gaspipetten mit Kupferoxydulammoniak, bezw. Kupferchlorürammoniak. Die platinirte Elektrode war durch Platinirung nach der Methode von Lummer und Kurlbaum (Z. f. Elektrochemie **3**, 368) hergestellt; als Bleisuperoxydanode fand eine positive Akkumulatorengitterplatte Verwendung, die jeweils vorher so lange geladen war, bis sich an ihr Sauerstoff quantitativ entwickelte.

I. Oxydation des Methylalkohols.

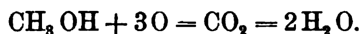
Unter den Oxydationsprodukten finden sich: Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd: somit treten folgende Umsetzungen ein:



$$CH_3OH + O = CH_2O + H_2O,$$



$$CH_3OH + 2O = HCOOH + H_2O = CO + 2H_2O,$$



$$CH_3OH + 3O = CO_2 = 2H_2O.$$

Der quantitative Verlauf der Reaktion lässt sich entnehmen aus der nebenstehenden tabellarischen Uebersicht (Tabellen I, II und III).

Am interessantesten ist der Befund, dass an einer Platinanode bei einer Stromdichte D_{100} von 3.75 und einer Temperatur von 30° über 80% der theoretischen Ausbeute an Formaldehyd erhalten werden, während Dony-Hénault (siehe oben) unter anderen Bedingungen dieses Oxydationsprodukt überhaupt nicht erhielt.

II. Oxydation des Aethylalkohols.

Im allgemeinen zeigt sich hier das nämliche Bild wie beim Methylalkohol, jedoch mit einem charakteristischen quantitativen und einem qualitativen Unterschiede. Man erhält nämlich Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlensäure, jedoch kein Kohlenoxyd, und das Mengenverhältniss zwischen Acetaldehyd und Essigsäure ist gerade umgekehrt wie zwischen Formaldehyd und Ameisensäure. Essigsäure ist an einer blanken Platinanode das Hauptprodukt, und nur auf etwa $^1/_{20}$ ihres Gewichtes beläuft sich die Ausbeute an Acet-

Tabelle I.

Die Anodenflüssigkeit (*Afl*) enthält in 1 l 5 g-Mol (160 g) CH_3OH und 0,5 g-Mol (49 g) H_2SO_4 in wässeriger Lösung.

Anode A	Zeitdauer in Stunden Z	Strommenge in A.-St. ASt	Stromdichte auf 100 qcm D_{100}	Temperatur t	In Wirkung getretener Sauerstoff in Prozent des vom Strom gelieferten	Aus der Summe der quantitativ bestimmten Oxydationsprodukte berechnet sich ein Sauerstoffverbrauch in Prozent	CH_2O in g	HCOOH in g	CO in g	CO_2 in g
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	96%	96%	6,1	0,36	0,14	0,19
Pt platinirt	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	100 „	98 „	3,0	0,14	0,0	2,20
PbO_2 . .	$3^{11}/_{12}$	14,4	3,70	15°	100 „	96 „	1,3	0,07	0,0	3,06
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	30°	100%	101%	7,1	0,24	0,11	0,19
Pt platinirt	$4^1/_2$	14,0	3,87	30°	100 „	100 „	3,7	0,14	0,0	1,93
PbO_2 . .	$3^3/_4$	14,1	3,75	30°	100 „	92 „	1,4	0,07	0,0	2,87

Tabelle II.

Afl enthält in 1 l 5 g-Mol (160 g) Methylalkohol und 1 g-Mol (98 g) H_2SO_4.

A	Z	ASt	D_{100}	t	In Wirkung getretener Sauerstoff in Prozent des vom Strom gelieferten	Aus der Summe der quantitativ bestimmten Oxydationsprodukte berechnet sich ein Sauerstoffverbrauch in Prozent	CH_2O in g	HCOOH in g	CO in g	CO_2 in g
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	98%	97%	6,1	0.24	0,28	0,09
Pt platinirt	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	100 „	90 „	2,1	0,07	0,0	2,42
PbO_2 . .	$3^3/_4$	14,2	3,75	15°	100 „	77 „	1,8	0,09	0,0	2,04
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	30°	100%	100%	7,1	0,24	0,05	0,19
Pt platinirt	$4^3/_4$	14,2	3,75	30°	100 „	100 „	3,4	0,17	0,0	2,09
PbO_2 . .	$3^3/_4$	14,1	3,75	30°	100 „	93 „	1,4	0,09	0,0	2,91

Tabelle III.

Afl enthält in 1 l 10 g-Mol (320 g) CH_3OH und 0,5 g-Mol (49 g) H_2SO_4.

A	Z	ASt	D_{100}	t	In Wirkung getretener Sauerstoff in Prozent des vom Strom gelieferten	Aus der Summe der quantitativ bestimmten Oxydationsprodukte berechnet sich ein Sauerstoffverbrauch in Prozent	CH_2O in g	HCOOH in g	CO in g	CO_2 in g
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	98%	66%[1]	4,5	0,07	0,13	0,14
Pt platinirt	$4^3/_4$	14,2	3,75	15°	100 „	72 „ [1]	4,2	0,09	0,0	0,72
PbO_2 . .	$3^3/_4$	14,1	3,75	15°	100 „	70 „ [1]	1,8	0,07	0,0	1,81
Pt . . .	$4^3/_4$	14,2	3,75	30°	100%	75%[1]	5,5	0,07	—	0,28
Pt platinirt	$4^3/_4$	14,2	3,75	30°	100 „	84 „	4,0	0,07	0,0	1,39
PbO_2 . .	$3^3/_4$	14,1	3,75	30°	100 „	99 „	3,0	0,07	0,0	2,37

1) Reichliche Bildung von Methylal nachgewiesen.

aldehyd. An einer Platinanode lässt sich Aethylalkohol mit über 80% Stromausbeute zu Essigsäure oxydiren unter den nämlichen Umständen, wo Methylalkohol über 80% Stromausbeute an Formaldehyd liefert.

Dony-Hénault hat dagegen unter anderen Bedingungen — Einhaltung eines Anodenpotentials zwischen 1,3 und 1,66 V. — quantitative Ueberführung des Aethylalkohols in Acetaldehyd erreicht.

III. Oxydation des Normal-Propylalkohols.

Hier tritt die Bildung von Aldehyd noch mehr zurück als beim Aethylalkohol; nur bei niedrigen Stromdichten entstehen überhaupt quantitativ bestimmbare Mengen Propionaldehyd; Propionsäure ist das ganz überwiegende Hauptprodukt, nicht bloss an einer Anode aus blankem Platin, sondern auch an solchen aus platinirtem Platin und aus Bleisuperoxyd. Es lassen sich leicht über 90% Stromausbeute an Propionsäure erzielen. Kohlenoxyd ist unerhebliches, Kohlendioxyd völlig zurücktretendes Nebenprodukt. n-Propylalkohol erweist sich gegen die elektrolytische Oxydation beträchtlich widerstandsfähiger als Methyl- und Aethylalkohol.

In keinem Falle konnte ein dem Methylal analoges Kondensationsprodukt zwischen Propionaldehyd und Propylalkohol aufgefunden werden, wohl aber merkliche Mengen von Propionsäurepropylester.

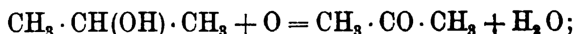
IV. Oxydation des Isoamylalkohols.

Gährungsamylalkohol wurde sorgfältig gereinigt und der bei 131° siedende Antheil verarbeitet; diese Fraktion enthält Isobutylkarbinol $(CH_3)2\,CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, gemengt mit einigen Prozenten des optisch aktiven Methyläthyläthylalkohols $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3 \cdot CH_2} \!>\! CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Ganz einheitliche Produkte waren hiernach bei der Oxydation nicht zu erwarten, doch ist dieser Umstand kaum von Belang; störender ist die Schwerlöslichkeit des Gährungsamylalkohols in Wasser.

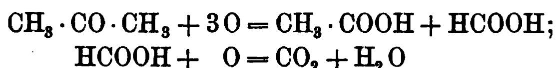
Isovaleriansäure ist weitaus das Hauptprodukt und entsteht bis zu etwa 80% Stromausbeute; daneben tritt nur noch Kohlensäure auf. Isovaleraldehyd fehlt ganz, doch erscheint es nicht ausgeschlossen, ihn bei sehr niedrigen Stromdichten zu erhalten, da auch schon beim Propylalkohol bei Stromdichten oberhalb $D_{100} = 1{,}25$ A der Propionaldehyd verschwindet.

V. Oxydation des Isopropylalkohols.

Es bilden sich im Sinne der Gleichungen:



$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O;$$



$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 3O = CH_3 \cdot COOH + HCOOH;$$
$$HCOOH + O = CO_2 + H_2O$$

die normalen Oxydationsprodukte Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Unter gleichen Bedingungen ist der sekundäre Propylalkohol leichter oxydirbar, als die vorher untersuchten primären Alkohole.

Die höchste Stromausbeute an Aceton erreicht 70 %, da dieses Keton durch weitere Sauerstoffzufuhr leicht in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt; dieser Sachverhalt im Verein mit dem Umstande, dass auch von den sekundären Oxydationsprodukten, Essigssäure und Ameisensäure, letztere wiederum leicht weiter oxydirt wird, bedingt es, dass die Versuchsreihen stark schwankende Werthe bei gleichen Versuchsverhältnissen ergeben.

Wenn man die wässerigen Lösungen der primären Alkohole statt durch Schwefelsäure durch Alkalien leitend macht, so bilden sich vermöge des freien Alkalis an der Anode Kondensationsprodukte der Aldehyde, welche eine quantitative Durchführung der Versuche verhindern; bei sekundären Alkoholen tritt der nämliche Uebelstand ein, freilich in geringerem Grade.

In einer zweiten Mittheilung über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege (Z. f. Elektroch. **7**, 57—65) führt O. Dony-Hénault den Nachweis, dass auf eine Anode in Jodkaliumlösung Alkohol nicht depolarisirend einwirkt; es stimmt dieser Befund mit den allgemein anerkannten Ansichten über die Jodoformbildung auf chemischem wie auf elektrochemischem Wege überein, und wenn Dony-Hénault auf Grund seiner Versuche die früheren Untersuchungen von K. Elbs und A. Herz sowie F. Förster und Mewes (Z. f. Elektroch. **4**, 113 und 268) kritisirt, so beruht dies auf einer unzutreffenden Annahme, wie F. Förster und K. Elbs in einer Erwiderung (Z. f. Elektroch. **7**, 341) darlegen. Was die auf analogem Wege mehrfach versuchte, aber nicht gelungene elektrochemische Herstellung von Bromoform und Chloroform anbelangt, so kann Dony-Hénault durch die Messung der Zersetzungsspannungen den Grund dieser Misserfolge angeben. Bei der Elektrolyse von Alkalijodid und Soda wird das Jod bei 1,12 V, der Sauerstoff bei 1,70 V entladen; es ist also zwischen diesen beiden weit von einander entfernten Spannungen viel Spielraum für eine Entladung von Jodjonen ohne sofortige Oxydation. Umgekehrt liegt die Sache bei Alkalibromid- und Chloridlösungen; hier wird an erster Stelle bei etwa 1,7 V Sauerstoff entladen, während das Brom erst bei einer Spannung von 1,75 V, das Chlor bei 2,1 V herausgeht. Man erhält demgemäss

Aldehyd und andere Oxydationsprodukte des Alkohols, aber kein Bromoform oder Chloroform.

Durch das D. R. P. Nr. 108 838 (1899) hat sich die Société chimique des usines du Rhône anc. Gilliard, Monnet et Cartier die Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe mit Hülfe des elektrischen Stromes schützen lassen. Die Lösungen der Fluoresceïne in Alkalilauge oder Alkalikarbonaten werden unter Anwendung eines Diaphragmas derart elektrolysirt, dass sie als Anodenflüssigkeit dienen und das Halogen, insbesondere Brom oder Jod, in den Anodenraum eingetragen wird. Die bekannten Eosine werden hierbei in grosser Reinheit und vorzüglicher Ausbeute erhalten. Da der Strom den bei der Halogenisirung entstehenden Halogenwasserstoff wieder in verfügbares freies Halogen umwandelt, so ist nur die thatsächlich in das Fluoresceïn eintretende Menge Halogen für Eosinbildung erforderlich, ein Umstand, der bei Brom und noch mehr bei Jod sehr ins Gewicht fällt.

Ein Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von fluorsubstituirten Eiweisskörpern beschreibt das D. R. P. Nr. 116881 (1898) des Pharmaceutischen Institutes L. W. Gans, Frankfurt a. M. Eiweisskörper werden auf die Weise fluorirt, dass man sie, in einer verdünnten wässerigen Lösung von Fluorwasserstoff oder fluorwasserstoffsauren Salzen aufgeschlämmt oder gelöst, der Einwirkung des an einer Platinanode auftretenden freien Fluors aussetzt. Die Fluoreiweisskörper sollen medizinische Anwendung finden.

D. R. P. Nr. 109013 (1898) von Dr. M. Otto — Verfahren zur Gewinnung von Jodoform — deckt sich mit dem Engl. Pat. Nr. 16122, welches bereits in diesem Jahrbuch **6**, 386 als praktisch werthlos charakterisirt ist.

Goppelsroeder hatte im Laufe seiner bekannten farbenelektrochemischen Untersuchungen bei der Elektrolyse saurer und neutraler Anilinsalzlösungen die Bildung von Anilinschwarz und einer Reihe anderer Farbstoffe beobachtet. Um einheitlichere Produkte zu erhalten, hat E. C. Szarvasy (Z. f. Elch. **6**, 403—407) versucht, das Lösungsmittel auszuschliessen und Salzschmelzen zu elektrolysiren. In der That ist es durch die Elektrolyse von geschmolzenem salzsaurem Anilin gelungen, Indulinfarbstoffe darzustellen. Der benutzte Apparat scheint allgemein zur Elektrolyse geschmolzener Stoffe von mittelhohem Schmelzpunkte (150—300°) zweckmässig zu sein. Zur Aufnahme der Substanz dient ein grosser Grafittiegel A, der gleichzeitig Anode ist, ein kleinerer Grafittiegel B sitzt an einer drehbaren Axe und wird durch

einen Motor in langsame Umdrehung versetzt; er wird mit dem negativen Pole leitend verbunden durch einen Kupferdraht, der an der inneren Tiegelwand befestigt und durch die als Axe dienende Glasröhre *C* durchgezogen ist. Die leitende Verbindung dieses Drahtes mit der Stromquelle wird durch Quecksilber vermittelt. Der obere Theil des inneren Tiegels wird mit einer Schicht Gyps ausgegossen zum Halt der Axe und zum Schutz der Metalltheile. Es gelang, Indulin, Anilidoindulin und Indulin 6B zu isoliren als Produkte der anodischen Oxydation; Azoverbindungen und Azophenin als Zwischenprodukte der Indulinbildung wurden nachgewiesen. In reichlicher Menge bildet sich Azophenin (Dianilidochinondianil $[C_6H_5NH]_2C_6H_2[NC_6H_5]_2$), wenn eine Mischung von Anilin und salzsaurem Anilin bei 70 bis 90° elektrolysirt wird. Der ganze Vorgang verläuft in der Art, dass Chlor, welches bei der Elektrolyse des salzsauren Anilins verfügbar wird, durch Oxydation Azoverbindungen erzeugt; diese treten mit dem salzsauren Anilin in der Schmelze in Reaktion, wodurch sich zuerst Azophenin, dann Induline bilden.

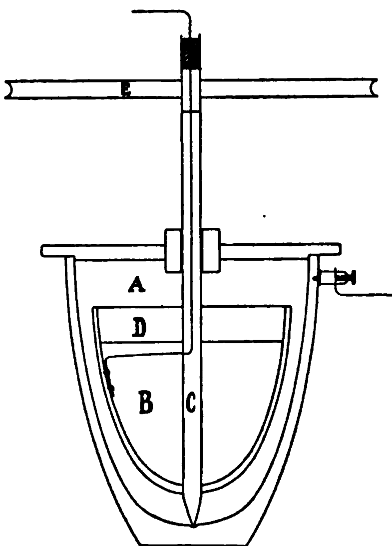


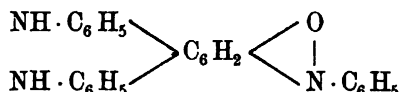
Fig. 143.

Die Versuche W. Löb's über die elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe (Z. f. Elektroch. **6**, 441—442) beruhen im Gegensatz zu den Szarvasy'schen Beobachtungen auf der reduzirenden Wirkung des elektrischen Stromes und verlaufen bei Zimmertemperatur. Mischt man zwei Theile Anilin oder Homologe desselben mit einem Theil wässeriger rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, so erhält man klare Lösungen, welche einen Ueberschuss an aromatischer Base besitzen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten lösen aromatische Nitrokörper im Allgemeinen mit grosser Leichtigkeit; ferner besitzen sie eine ungemein hohe Dissociationsfähigkeit und gutes Leitvermögen.

Unterwirft man nun eine solche Lösung eines Nitrokörpers der kathodischen Einwirkung des Stromes bei Zimmertemperatur, so wird zunächst der Nitrokörper bis zu der Phase reduzirt, welche eine leichte Kondensation mit dem überschüssigen Amin bei den gewählten

Versuchsbedingungen ermöglicht. Die so erhältlichen Kondensationsprodukte sind bei Wahl geeigneter Ausgangsprodukte indulinartige Farbstoffe.

Besonderes Interesse bietet das Verhalten des p-Nitrophenols, indem hier die Reaktion nicht bis zur Farbstoffbildung fortschreitet, sondern bei dem Dianilinochinonanil

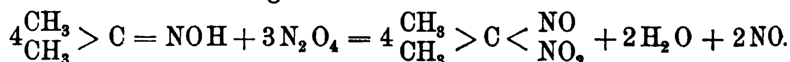


Halt macht, welches in guter Ausbeute in glänzenden braunen Krystallen vom Schmelzpunkt 196° bis 197° erhalten wird. Da das Dianilinochinonanil sowohl beim Erwärmen von Nitrophenol mit Anilinacetat, sowie durch Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass durch die elektrolytische Reduktion das p-Nitrophenol zunächst zu p-Nitrosophenol reduzirt wird, welches dann als Chinonoxim mit dem Anilin in weitere Reaktion tritt.

An diese Mittheilung schliesst sich unmittelbar an das D. R.-P. Nr. 116336 (1899) von W. Löb über die Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege.

Es handelt sich um Farbstoffe, welche den Indulinen und Nigrosinen ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch sind und auf die oben beschriebene Weise erhalten werden.

J. Schmidt (Ber. **33**, 871—877) macht vorläufige Mittheilungen über die elektrolytische Oxydation von Ketoximen; arbeitet man mit geringer Anodenstromdichte bei niedriger Temperatur unter Anwendung von Platinelektroden in sehr verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel und Elektrolyt, so erhält man mit oder ohne Diaphragma aus Acetoxim zwei Nitrosoverbindungen. Die eine ist flüssig, sehr leicht zersetzlich und besitzt die Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_4$; ihre Struktur ist unbekannt; die andere erweist sich als Propylpseudonitrol $(CH_3)_2C<{NO \atop NO_2}$ und verdankt ihre Entstehung einer sekundären Reaktion. Ein Theil des Acetoxims zerfällt unter Abgabe von Stickstoffoxyden, und diese verwandeln noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol im Sinne der von R. Scholl (Ber. **21**, 508) entdeckten Methode zur Gewinnung von Pseudonitrolen:



$$4{CH_3 \atop CH_3}>C=NOH+3N_2O_4=4{CH_3 \atop CH_3}>C<{NO \atop NO_2}+2H_2O+2NO.$$

Das elektrolytische Verfahren hat keine Bedeutung als Darstellungsmethode.

Nach dem bekannten Verfahren der Höchster Farbwerke (D. R.-P. Nr. 103860, Jahrb. **6**, 357—358) wird die als Oxydationsmittel in

der organisch-chemischen Technik vielfach verwendete Chromsäure auf elektrochemischem Wege regenerirt und zwar derart, dass die sauren Chromalaunlaugen, welche bei der Oxydation abfallen, an einer Bleianode in ein Gemisch aus Chromsäure, Alkalisulfat und Schwefelsäure zurückverwandelt und wieder in den Betrieb eingeführt werden. Ein Patent von Fr. Darmstädter (D. R.-P. Nr. 109012 [1897] unter dem Titel: Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade, will in dem Oxydationsgemisch selbst an der Anode fortlaufend Chromsäure erzeugen, Oxydationswirkung unter Verwandlung in Chromsulfat ausüben lassen und dieses wieder in Chromsäure überführen, so dass stets nur eine kleine Menge Chromsäure im Gemenge vorhanden ist und das Chrom gewissermaassen nur als Sauerstoffüberträger dient, indem es in Berührung mit der Anode ununterbrochen in den sechswerthigen Zustand, in Berührung mit der organischen Substanz in den dreiwerthigen Zustand übergeht. Als Beispiele werden genannt, aber nicht beschrieben, die Darstellung von Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ aus Aethylalkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$, Chinon $C_6H_4O_2$ aus Anilin $C_6H_5NH_2$, Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$, aus Naphthalin $C_{10}H_8$, Anthrachinon $C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_4$ aus Anthracen $C_6H_4 < {CH \atop | \atop CH} > C_6H_4$.

3. Verwendung der Elektrolyse in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und in der Gerberei.

Es liegt auf diesen Gebieten wenig Bemerkenswerthes vor, wenigstens keinerlei Veröffentlichungen mit klaren Angaben und wohlbegründeten Schlüssen.

J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin beschrieben im D. R.-P. Nr. 112120 (1898) ein Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften mit Hülfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes. Dem Safte wird nach der ersten Saturation beim Verlassen der Filterpressen bis zu 1 % Calciummangonat zugesetzt; dann wird bei 60° bis 80° unter zeitweiliger Umkehrung der Stromrichtung elektrolysirt, bis der Saft eine hellgraue Farbe hat.

Nach dem D. R.-P. Nr. 109355 (1899) von G. Schollmeyer zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon wird Zuckersaft mit löslichen Elektroden aus Eisen oder Zink der Elektrodialyse unterworfen und gleichzeitig Ozon eingeleitet. (Siehe hierüber: Jahrb. **3**, 323; **5**, 451—458.) Schliesslich mag noch das D. R.-P. Nr. 105208 (1897) von L. Rivière angeführt

sein, wonach Zuckersäfte dadurch gereinigt werden sollen, dass man die Carbide von Calcium, Strontium oder Baryum einträgt und das als Nebenprodukt erhaltene Acetylen zur Beleuchtung benutzt.

Um Felle und Häute zu gerben, hängt S. P. Sadtler dieselben in ein Bad von Chromat zwischen metallische Platten, die als Kathoden dienen, so dass der an ihnen entwickelte Wasserstoff die Stelle eines Reduktionsmittels vertritt. Da er eine grössere Anzahl Felle in dasselbe Bad hängt, je eins zwischen zwei einander nahe gegenüberstehende Platten, die Anode jedoch aussen senkrecht zu den Kathodenplatten angeordnet ist, wird die Wasserstoffentwicklung wohl fast ausschliesslich an den der Anode zunächst liegenden Kanten der Kathodenplatten stattfinden und eine gleichmässige Wirkung ausgeschlossen sein. Amer. Pat. Nr. 620056 (1899).

Deutsche Patente.

L. Rivière, Reinigung von Zuckersäften. Nr. 105208.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Dianidoanthrarufindisulfonsäure. Nr. 105501.

A. Wülfing, Halogenazokörper. Nr. 108427.

C. Boehringer und Söhne, Desoxyxanthine Nr. 108577.

Soc. chim. des usines du Rhône anc. Gill, Monnet et Cart., Eosine. Nr. 108838.

Fr. Darmstädter, Oxydationsverfahren. Nr. 109012.

M. Otto, Jodoform. Nr. 109013.

C. Boehringer u. Söhne u. C. Messinger, Reduktionsverfahren. Nr. 109051.

G. Schollmeyer, Zuckersaftreinigung. Nr. 109589.

J. H. Lavollay u. G. E. Bourgoin, Zuckersaftreinigung. Nr. 112120.

E. Merck, Isopropylalkohol u. Pinakon. Nr. 113719.

W. Löb, Indulinartige Farbstoffe. Nr. 116336.

W. Löb, Benzidine. Nr. 116467.

Weyler-ter-Meer, Benzidine Nr. 116871.

L. W. Ganz, Fluoreiweisskörper. Nr. 116881.

Amerikanisches Patent.

S. P. Sadtler, Gerbeverfahren. Nr. 620056 (1899).

Apparate für die elektrochemische Technik.

Elektromagnetische Aufbereitung.

In einem interessanten Artikel über das elektromagnetische Aufbereitungsprinzip beschreibt Langguth (Zeitschr. f. Elektroch. 1900. 6. 500) folgende interessante Versuche:

Es wurde ein Erzscheider des Mechernicher Bergwerks-Aktienvereins benutzt. Zwischen zwei Polen mit 7 mm Polabstand

wurden in 1 mm Abstand vom Extraktionspol auf einem Band mit veränderbarer Geschwindigkeit Erzschichten hindurchgeführt. Die Magnete nahmen einen Kraftaufwand von 1000 Volt-Ampere in sich auf, so dass zwischen den Polen ein äusserst konzentrirtes Feld geschaffen wurde. Das Erzgemisch (künstlich) bestand zuerst aus gleicher Körnung von Magnetit (stark magnetisch), Rhodonit (mittelstark), Zinkblende (schwach magnetisch). Das Resultat war folgendes:

1. 100 m Bandgeschwindigkeit pro Minute. Nur Magnetit völlig beeinflusst.
2. 70 m; Rhodonit partiell beeinflusst. Zinkblende unbeeinflusst.
3. 50 m; Rhodonit völlig beeinflusst. Zinkblende unbeeinflusst.
4. 40 m; Zinkblende partiell beeinflusst.
5. 30 m; Zinkblende völlig beeinflusst.

Es wurde nun die Geschwindigkeit auf 5 m pro Minute verringert. Jetzt konnte Zinkblende noch bei einem Elektricitätsaufwand von 20 Watt magnetisirt werden.

Man erkennt hieraus, wie wichtig es ist, die Bewegung des Erzgemisches mit seiner Magnetisirbarkeit in Einklang zu bringen.

Aber noch einige andere wichtige Schlüsse lassen sich aus diesem Versuche ziehen, Schlüsse, durch welche einige schon lange bestehende Irrtümer eine gründliche Berichtigung erfahren. Man hat, wie wir wissen, die Verwendung konzentrirter Magnetfelder für die Scheidung stark permeabler Mineralien nicht nur als unrationell, sondern geradezu als ungeeignet erklärt. Für die ursprünglichen Wetherill-Apparate hat man als Charakteristikum hervorgehoben, dass die Scheidung schwach permeabler Stoffe so konzentrirte Felder erfordert, dass unter gleicher Dichte beim Aufgeben stark permeabler Stoffe die Transportvorrichtungen durch letztere zum Stillstand gebracht werden. Das ist, wie Langguth nachweist, durchaus unrichtig. Wir haben nicht zu unterscheiden zwischen einem stark und schwach magnetischen Scheidungsprinzip durch Verwendung schwacher oder intensiver Magnetfelder; wir wissen jetzt vielmehr durch die Langguth'schen Versuche und aus den von Langguth und Kreußer auf der Aufbereitungsanlage des Mechernicher Bergwerks-Aktienvereins ausgeführten Konstruktionen, dass die Verwendung intensiver Magnetfelder für beide Arten von Stoffen, stark oder schwach permeabler Beschaffenheit durchaus nicht ungeeignet oder unzweckmässig ist, sondern in allen Fällen für die elektromagnetische Scheidung verlangt werden muss.

Nach Langguth's gesammten Ausführungen, auf welche wir nochmals hingewiesen haben möchten, unterliegt es keinem Zweifel, dass für die praktische Durchführung der elektromagnetischen Scheidung in allen Fällen magnetische Ströme grösster Dichte und natürlich geringster Spannung verlangt werden müssen, dass in Folge dessen das Scheidegut in geringster, möglichst gleichmässiger Entfernung vom Scheidepol durch ein homogenes Magnetfeld zu führen ist unter ganz besonderer Berücksichtigung der Aufrechterhaltung eines richtigen Verhältnisses zwischen der Bewegungsgeschwindigkeit und der Stärke der magnetischen Anziehung.

Heute erscheinen uns diese Anforderungen ganz selbstverständlich; und doch existirt unter der grossen Zahl von elektromagnetischen Scheidern (allein in den Vereinigten Staaten existiren über 200 Patente auf solche) nur ein einziges System, in welchem alle diese Forderungen erfüllt sind; es sind dies die Scheider des Mechernicher Bergwerks-Aktienvereins.

Wir haben im vorigen Bande dieses Jahrbuches von einem Berichte über die ersten Patente von Langguth, Kreuser und dem Mechernicher Bergwerksverein absehen müssen, weil damals die Patentangelegenheit noch nicht genügend geregelt war. Heute sind auf die grössere Zahl der Patentanmeldungen bereits Patente ertheilt und sind uns auch von der Direktion des Mechernicher Bergwerksvereins Kopien einiger noch nicht veröffentlichter Patentanmeldungen zur Vervollständigung unseres Berichtes zugestellt worden.

Der Scheideapparat, welcher den Anstoss zu der Entwicklung der jetzigen Mechernicher Apparate gab, ist der in der deutschen Patentschrift im D. R. P. Nr. 108596 beschriebene Erzscheider von Langguth. Wir brauchen heute nicht mehr darauf einzugehen, da er durch neuere Konstruktionen von Kreuser und Langguth wesentlich überflügelt ist und wohl kaum mehr gebaut wird. Letztere sind zwar in dem Grundgedanken ihrer Konstruktion nicht absolut neu; Buchanan wandte nämlich schon in älteren Scheidern Elektromagnete an, deren Pole als drehbar angeordnete Walzen nur mit so geringem Luftraume einander gegenüber lagen, dass damit die in oben erwähnter Abhandlung von Langguth erwähnte Forderung der Durchführung des Scheidegutes durch ein homogenes Magnetfeld in gleichmässiger geringster Entfernung von den Polen, besonders dem Scheidepole erfüllt war; aber es fehlte den Buchanan-Scheidern doch noch manches, um sie für alle Arbeiten verwendbar zu machen.

Das deutsche Patent Nr. 108399 vom 23. Juli 1898 schützt die verschiedensten Ausführungsarten der Walzenmagnete.

Fig. 144 die Konstruktion des Walzenpaares mit Stabwalzenmagneten von **I**-förmigem Längsschnitt.

Fig. 145 die Walzenform von ╥-förmigem Längschnitt.

Fig. 146 und 147 stellen auf einer Achse unmittelbar neben einander angeordnete Walzenmagnete dar in der Form eines Vielfachen von einem **I**- oder ╥-förmigen Längsschnitt.

Fig. 144.

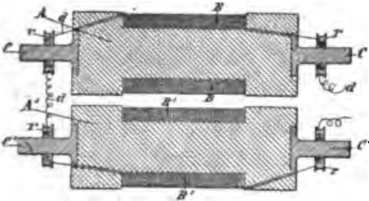
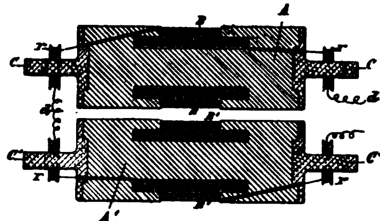


Fig. 145.



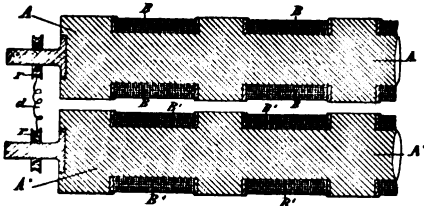


Fig. 146.

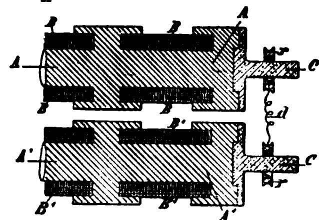


Fig. 147.

Fig. 148 veranschaulicht die Anordnung eines Walzenpaares, bei dem nur eine Walze eine Wickelung trägt, die andere Walze dagegen als Anker dient. Selbstredend kann diese Anordnung auch bei allen anderen Formen des Längsschnittes der Walzen getroffen werden.

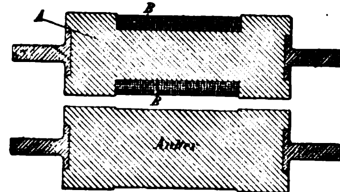


Fig. 148.

Die Konstruktion der beiden Walzenformen kennzeichnet sich durch die Fig. 144 und Fig. 145. A und A^1 stellen die beiden Walzenmagnete dar in ihren beiden charakteristischen Formen. B und B^1 bezeichnen die Wickelungen der beiden Stabwalzenmagnete.

Die in den Figuren 146 und 147 dargestellten Ausführungsformen mit mehreren derartigen Stabwalzenmagneten neben einander auf einer Achse — ein Vielfaches von einem **I**- oder ╥-förmigen Längsschnitt zeigend — ermöglichen die Verwendung mehrerer Apparate in einer einzigen Konstruktion. In Erzeugung und Ausnutzung

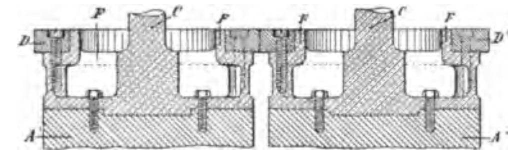
der Kraftlinien ist dieselbe völlig mit der ersten oben angeführten Konstruktion identisch. Es wird hierdurch möglich, jede gewünschte Leistung in einem einzigen Apparate zu konzentriren.

Die Zapfen *C*, auf denen die Walzen gelagert sind, werden am zweckmässigsten aus nicht magnetisirbarem Material — Kupfer, Messing, Papiermasse u. dergl. — hergestellt. Versuche haben aber auch ergeben, dass diese Zapfen selbst aus Eisen oder Stahl hergestellt werden können, ohne dass durch die so bedingte Streuung ein wesentlicher Kraftverlust entsteht. Bei grösseren Apparaten wird man daher, da Kupfer, Messing u. s. w. leicht zu Brüchen Veranlassung geben können, die Zapfen stets von Eisen oder Stahl anfertigen.

Die auf den Zapfen befindlichen Ringe *r* sind isolirte Schleifringe und dienen in bekannter Weise zur Zuführung bezw. Rückleitung des elektrischen Stromes in die Bewickelung. Die Aufgabe des zu scheidenden Haufwerks kann mittels Bändern oder auch unmittelbar auf die Walzen erfolgen.

Die deutsche Patentschrift Nr. 107177 vom 17. Juli 1898 behandelt vorwiegend die Vorrichtungen zur Aufrechterhaltung der gewünschten Entfernungen zwischen den Walzenpolen, welche, wie ohne weiteres verständlich, ohne derartige Vorrichtungen bei starker Magnetisirung eine sehr starke Anziehung auf einander ausüben. Die Vorrichtungen bestehen in Druckringen, welche auf die Enden der Walzen in verschiedenartiger Weise aufgesetzt werden können.

Fig. 149.



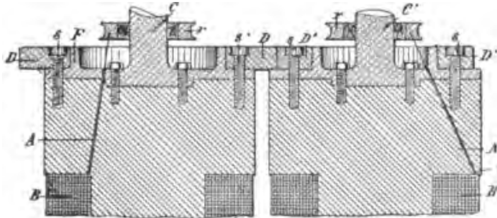


Fig. 150.

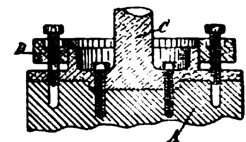


Fig. 151.

Fig. 149 stellt einen nach aussen verlegten Druckring dar,

Fig. 150 zwei direkt auf den Stirnseiten der Walzen befestigte Druckringe und bringt gleichzeitig ihre Wirkungsweise zum Ausdruck.

Fig. 151 soll veranschaulichen, wie das Einsetzen der Druckringe erfolgt.

Mit A und A^1 sind in den Zeichnungen die gegen einander umlaufenden Walzen bezeichnet, welche entgegengesetzte Umdrehung haben. B und B^1 sollen die Drahtwickelungen darstellen, durch welche die Eisenkerne magnetisirt werden; r sind die auf den Achsen C und C^1 angebrachten isolirten Schleifringe. Die Druckringe sind auf der Armatur F, welche zweckmässig aus nicht magnetisirbarem Material — Messing, Hartgummi, Papiermasse u. dergl. — besteht, durch Schrauben befestigt. Dieselben können also leicht ausgewechselt werden; hierdurch wird es möglich, in kurzer Zeit andere Polabstände zwischen den cylindrischen Polflächen zu erhalten und dieselben den Arten und den Korngrössen der zwischen den Polen hindurchgeführten Erze anzupassen.

Einige andere Mittel zur Erreichung des gleichen Zweckes werden in der Patentschrift Nr. 110809 vom 2. April 1899 beschrieben.

Fig. 152 stellt ein Walzenpaar mit einem Kontaktpaare dar. A und B sind die beiden durch Vergrösserung der Cylinderdurchmesser als Kontaktpole ausgebildeten mittleren Polcylinder — Folgepole —. C, D, E und F sind die zur Extraktion bestimmten äusseren Polcylinder. G, H, I und K sind die zur Erregung des Magnetismus zwischen den Polen auf die verjüngten Theile der Walzen gewickelten Drahtspulen, welche den elektrischen Strom durch die Schleifringe a, b, c und d zugeführt erhalten. Der Verlauf des elektrischen Stromes in den Drahtspulen und die Wege der erzeugten magnetischen Kraftlinien sind in der Figur durch eingezeichnete Pfeile angedeutet. Beide Walzen sind um ihre Achsen eg und fh drehbar. Die einer Walze von aussen gegebene Drehbewegung wird auf die andere übertragen durch den nach Einleitung des elektrischen Stromes in die Bewickelung der Walzen zwischen den ungleichnamigen Kontaktpolen A und B entstehenden Druck und die dadurch bedingte Reibung.

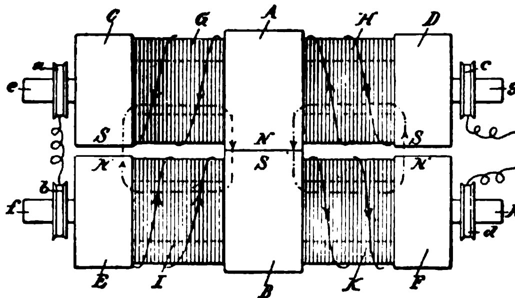
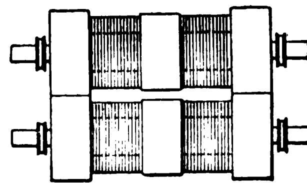


Fig. 152.


Fig. 153.

Mit den in den Figuren eingeschriebenen Buchstaben N und S soll die entsprechende Polarität der entstehenden Pole angedeutet werden.

Fig. 153 veranschaulicht die zweite der beschriebenen Anordnungen, bei welcher die beiden äusseren Polpaare als Kontaktpole und nur das innere Polpaar als Extraktionspole ausgebildet sind. Der Verlauf des elektrischen Erregungsstromes und der magnetischen Kraftlinien entspricht den in Fig. 152 angedeuteten Richtungen.

Fig. 154 und 155 stellen Ausführungsformen der beschriebenen Walzenpaare dar, bei welchen die Kontaktpole *A* und *B* verschiedene

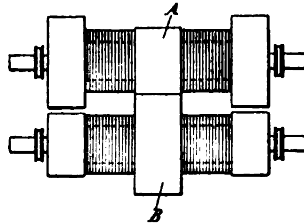


Fig. 154.

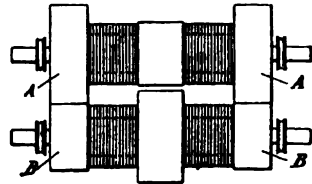
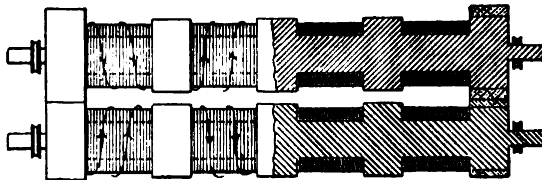
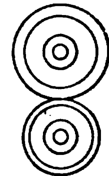
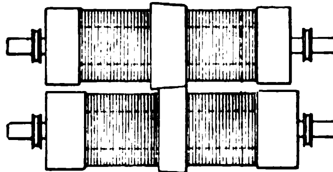
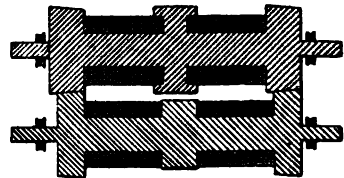


Fig. 155.


Fig. 156.


Fig. 157.


Fig. 158.


Fig. 159.

Durchmesser besitzen. Durch eine derartige Anordnung erhalten die Walzen verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten, was in manchen Fällen bei der Extraktion von Vortheil ist. Bei der in Fig. 154 dargestellten Konstruktion dreht sich die obere, bei der Anordnung der Fig. 155 dagegen die untere Walze schneller.

Fig. 156 stellt in der Hälfte einen Längsschnitt durch einen Walzenapparat, bestehend aus zwei fünfpoligen Walzenmagneten dar, welcher zwei Kontaktpolpaare und drei Extraktionspolpaare besitzt. Die um die Kontaktpole gelegten Ringe sind gleichfalls aus weichem Eisen hergestellt und auswechselbar und veranschaulichen die beschriebene Einrichtung zur Veränderung des Polabstandes durch

eingelegte Ringe. Zur besseren Veranschaulichung, wie diese Ringe angebracht sind, ist in Fig. 157 der Apparat in der Seitenansicht dargestellt.

Fig. 158 und 159 zeigen die andere Vorrichtung zur Regelung des Polabstandes. Bei dem in Fig. 158 angegebenen Apparate sind die beiden inneren Pole, bei dem Apparate der Fig. 159 die beiden äusseren Pole als Kontaktpole in der Form abgestumpfter Kegel ausgebildet. Die Abstandsregelung erfolgt, wie vorbeschrieben, durch axiale Verschiebung einer Walze gegen die andere.

Fig. 160 soll die Anordnung veranschaulichen, bei welcher nur eine Walze *A* als Erregerwalze mit stromdurchflossenen Drahtspulen umgeben ist, während die zweite Walze *B* als Ankerwalze den Magnetismus lediglich durch Induktion erhält.

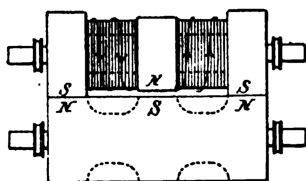


Fig. 160.

In dem Zusatzpatente Nr. 108463 vom 19. November 1898 wird dann noch darauf hingewiesen, dass bei Anwendung der soeben beschriebenen Druckringe nur eine der Walzen Antrieb zu erhalten braucht, da die gewünschte Bewegung durch diese Druckringe auf die zweite Walze ohnehin durch Reibung übertragen wird.

Aus dem am 17. Juli 1898 angemeldeten Patente Nr. 107178 geht hervor, dass sich für Erzscheider dieser Art rauhe Walzenflächen besser eignen als glatte.

Von besonderer Wichtigkeit erscheint uns jedoch der in der Patentschrift Nr. 106450 ausgesprochene Gedanke, den einen der gegenüberstehenden Pole von der Scheidearbeit ganz auszuschliessen, indem man das Scheidegut näher an dem andern vorbeiführt. Zur Erleichterung der Durchführung dieser Arbeitsbedingung wurde der von der Scheidearbeit auszuschliessende Pol zunächst mit einem nichtmagnetisirbaren Mantel versehen; doch erwies sich die Ummantelung der einen Walze nach weiteren in den letzten Patentanmeldungen beschriebenen Verbesserungen der Scheider in der Anordnung der Walzen und der Zuführung des Scheidegutes schliesslich als überflüssig. Bei Anordnung der Walzen über einander — und dies war eine der wichtigsten Verbesserungen des Mechernicher Scheiders — gelang endlich die Zuführung des Scheidegutes in unmittelbarer Berührung mit dem Scheidepol, als welcher die obere Walze benutzt wurde und in einer vollständig regelbaren Geschwindigkeit. Während man bei den ersten mit übereinander liegenden Walzen gebauten Apparaten das Scheidegut auf die Ummantelung des unteren Walzen-

poles aufgab, geschieht dies jetzt durch eine zwischen die beiden Pole tangential zu dem Punkte ihrer kürzesten Entfernung eingeführte geneigte Ebene in Gestalt eines verstellbaren Schiebers. Dieser trägt genau in derselben Weise, wie bei den ersten Konstruktionen die Ummantelung der unteren Walze das Haufwerk dem Scheidepole zu. Es bewegt sich dasselbe mit der durch die Neigung der Ebene regelbaren Geschwindigkeit derart durch das Magnetfeld hindurch, dass es zuerst mit dem oberen Scheidepol in Berührung kommt, welcher das Magnetische extrahirt, erst dann fallen die nicht magnetisirbaren Bestandtheile im freien Falle zum unteren Pole hinab. Das magnetisch angezogene Produkt wird, wie aus Fig. 161 ersichtlich, ausgetragen.

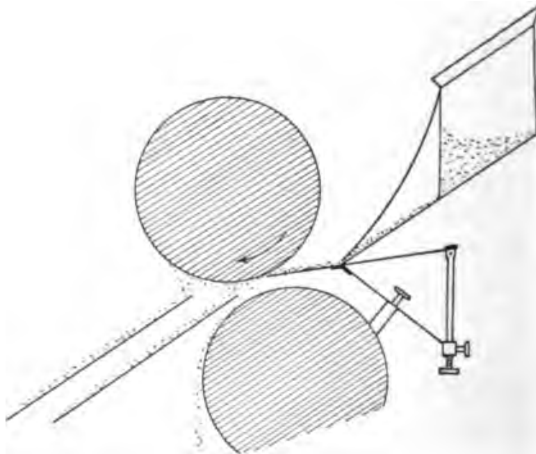


Fig. 161.

Man kann nun den Schieber derartig anordnen, dass er mit leichtem Federdruck als Hebel wirkend gegen die obere Walze anliegt, so dass sich je nach der Korngrösse des aufzubereitenden Gutes die Einstellung des Schiebers selbstthätig regelt.

Man erhält so eine ganz selbstthätige Regelung der Zuführung in unverändert gleichmässiger Weise durch die Drehung des oberen Poles, ferner eine selbstthätige Einstellung des Schiebers zur günstigsten Arbeitsweise für jegliches Scheidegut.

Diese Vorrichtung ist von ausserordentlich hohem praktischen Werth, da durch deren Anbringung an Zeit, Arbeit und Aufsicht gespart wird. Die hin und wieder aufgetretenen Nachtheile der älteren Zuführung werden durch leichte Auswechselbarkeit der geneigten Ebene abgestellt, und der durch die fortdauernde Berührung

mit dem reibenden Erz unvermeidlich hervorgerufene Verschleiss verursacht nur ganz geringfügige Kosten.

Bringt daher die Neuerung in der Zuführung des Scheideguts schon an sich gegenüber der des Hauptverfahrens erhebliche Vortheile, so wird die Bedeutung derselben wesentlich gehoben durch die Erfüllung des Hauptzweckes, die Entbindung des unteren Poles von Zu- und Fortführung. Die Drehung des unteren Poles wird durch die Neuerung der Zuführung, wie dargethan, zwar nicht unmöglich, doch verliert sie durch dieselbe gewissermaassen ihre eigentliche Zweckbestimmung. Durch die Neuerung kann also die Drehung

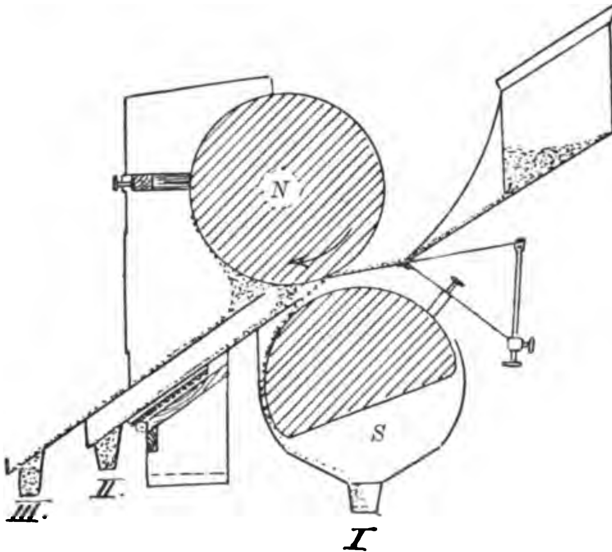


Fig. 162.
N rotirender Nordpol, *S* fester Südpol.

eines Poles vermindert oder aufgegeben werden, ohne dass das Scheideverfahren dadurch selbst beeinflusst wird. Der untere Magnet wirkt in gleicher Weise wie sonst als Erreger und Leiter des magnetischen Stromes. Unbedingt erforderlich ist nur die Drehbewegung des oberen Kreispoles, der die Scheidung der magnetischen Mineralien nach dem Grade ihrer magnetischen Erregbarkeit vermittelt. Durch diese Anordnung wird daher der Aufwand an mechanischer Kraft nicht unwesentlich vermindert.

Erhält der untere Magnet eine feste Verlagerung, so ist man ebenfalls nicht mehr an die Cylinderform der Polfläche desselben gebunden. Es braucht der untere Pol nur auf der der oberen Walze

zugekehrten Seite eine derartige Fläche zu besitzen, welche die erforderliche stufenweise Abnahme der Kraftlinien ermöglicht. — Die Gestalt der abgewandten Polfläche ist auf das Scheideverfahren ohne jeden Einfluss.

Als praktisch hat es sich dabei herausgestellt, den Krümmungsradius der unteren Polfläche mindestens gleich, besser noch grösser als den des oberen Kreispoles zu wählen, um zu verhüten, dass im unteren Pole eine Konzentrirung der Kraftlinien erfolgt. Es ist in Folge der Eigenschaft des untereren Poles als Leiter wünschenswerth, den Kraftlinien möglichst Raum zur Ausdehnung zu geben, um einen möglichst geringen Widerstand zu bieten.

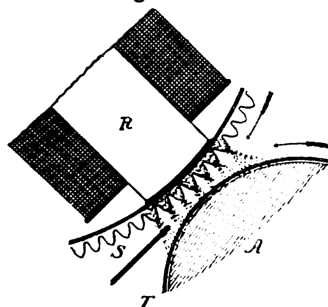
Fig. 161 stellt schematisch dar, wie die Zuführung des Scheidegutes und die Abführung des diamagnetischen, der wenig permeablen und der stärker permeablen Bestandtheile ausgeführt wird, wenn beide Walzen beweglich sind. In Fig. 162 sind die Verhältnisse die gleichen bis auf die Anordnung des unteren Südpoles, welcher hier festliegend gedacht ist.

Aehnliche Wirkungen wie mit den eben besprochenen Erzscheidern will Payne mit einer andern Konstruktion erreichen, auf welche er mehrere amerikanische und englische Patente erhalten hat (U. S. A. P. Nr. 641147, 641148 und 641220 vom 9. Januar 1900, Engl. Pat. Nr. 547 von 1900). Er spricht in seinen Patentschriften die Absicht aus, magnetische Ströme zu erzeugen, welche stellenweise die grösstmöglichste Dichte besitzen, und seine Apparate so einzurichten, dass nicht nur Stoffe hoher Permeabilität, sondern auch solche der geringsten Permeabilität damit geschieden werden können. Obwohl also den gleichen Zweck verfolgend, wie die Mechernicher Apparate, weichen die Konstruktionen doch wesentlich von den letzteren ab. Wie aus den nebenstehenden Figuren ersichtlich ist, besitzen die Scheider einen festliegenden U-Elektromagneten *R*, dessen Schenkeln gegenüber ein festliegender, in einer Konstruktion auch beweglicher, walzenförmiger Anker *A* liegt. In den Konstruktionen mit festliegendem Magneten und Anker sind diese beiden Haupttheile mit drehbaren Trommeln umgeben. In der den Elektromagneten umgebenden Trommel *U* sind Erhöhungen *S* ausgebildet (vgl. Fig. 163, 164 und 165). In diesen sollen nun die Kraftlinien konzentrirt werden, während sie sich nach der glatten Ankerfläche hin zerstreuen sollen, damit nur der obere Pol, bezw. dessen Mantel die Scheidearbeit ausführt. Aus den Figuren 166 und 167 ist ersichtlich, wie sich der Erfinder das Aufgeben des Scheidegutes durch mehrere, den freien Fall hindernde schiefe Ebenen $D^1 D^2$ und den den Anker um-

gebenden Trommelmantel T denkt. Das Diamagnetische fällt annähernd senkrecht von dem Ankermantel ab, während das Paramagnetische bis über den Scheitel des Schiebers D^3 abgelenkt und dann ausserhalb des konzentrirten Feldes freiwillig zum Abfallen gebracht wird.

Die Figuren 168 und 169 zeigen noch Vorrichtungen, in welchen der Anker die Scheidearbeit übernimmt. Die Abbildungen bedürfen nach dem vorher Gesagten wohl keiner weiteren Erklärung.

Fig. 163.



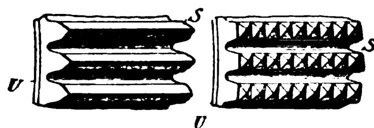


Fig. 164. Fig. 165.

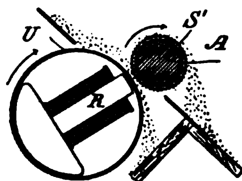
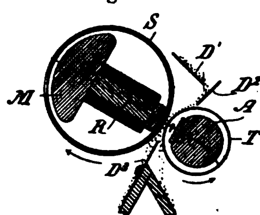


Fig. 169.

Fig. 166.



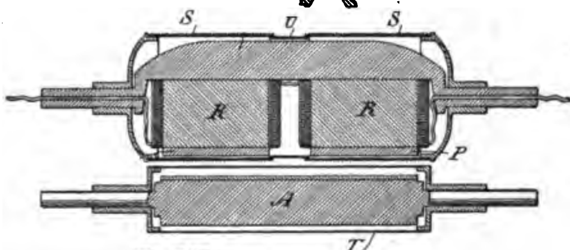


Fig. 167.

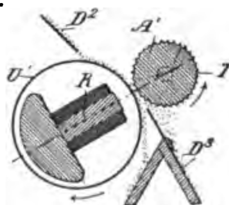


Fig. 168.

Wie ein Vergleich der soeben besprochenen Erzscheider zeigt, sind die Apparate von Payne, obwohl sie älteren Scheideapparaten gegenüber mancherlei Vorzüge besitzen, doch noch mit all den Fehlern behaftet, welche Langguth in der oben angeführten Abhandlung so treffend gekennzeichnet hat, und welche in den Konstruktionen des Mechernicher Bergwerksvereins in so sinnreicher Weise beseitigt sind. Wer die Ausführungen Langguth's aufmerksam studirt hat, wird, auch ohne die Mechernicher Apparate in Thätigkeit gesehen zu haben, zugeben müssen, dass in Bezug auf Einfachheit der Konstruktion, richtige Ausnutzung des Magnetstromes, be-

sonders auch in seiner Gegenwirkung gegen die durch die Erdanziehung dem Scheidegute ertheilte Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung, die Mechernicher Apparate heute als die vollkommensten Erzscheider dastehen, welche bisher konstruirt worden sind.

Es bliebe uns nun noch übrig, auf die durch die Metllurgische Gesellschaft zu Frankfurt a. M. verbesserten Wetherill-Apparate einzugehen; wir müssen uns dies jedoch bis zum nächsten Jahre versparen, da, wie uns die ebengenannte Gesellschaft mittheilt, die diesbezüglichen Patentangelegenheiten noch nicht so weit geregelt sind, um eine öffentliche Besprechung der neuesten Konstruktionen räthlich erscheinen zu lassen.

Auf die übrigen in der untenstehenden, zum Theil auch in der vorigjährigen Patentliste schon genannten Scheideapparate einzugehen, erscheint uns überflüssig, da dieselben im Vergleich zu den Mechernicher Apparaten kaum mehr als zeitgemäss angesehen werden können. Vielleicht ist für einen speziellen Zweck, nämlich für das Ausziehen des Eisens aus den Schlacken- und Schutthaufen der Eisen- und Stahlwerke, der Apparat von Kentler und Steinert (D. R. P. Nr. 115808 vom 18. Februar 1897) noch erwähnenswerth; doch können wir die umfangreiche Beschreibung nebst den zahlreichen Abbildungen nicht gut so kürzen, um sie an dieser Stelle wiederzugeben. Interessenten werden sich ja das Original leicht verschaffen können.

Deutsche Patente.

Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Verfahren und Vorrichtung zur Scheidung schwach magnetischer Körper. Nr. 109233.

Ferrum, G. m. b. H., Verfahren d. magnetischen Aufbereitung von Eisenerzen. Nr. 109381.

Mechernicher Bergwerks-Akt.-Verein, Elektromagnetischer Erzscheider mit zwei gegen einander umlaufenden Walzen Nr. 110809.

Kentler und Steinert, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Nr. 115808.

Englische Patente.

Kreuser, Elektromagnetischer Erzscheider Nr. 2849 von 1899.

Mechernicher Bergwerks-Akt.-Verein, Magnetischer Erzscheider Nr. 9968 von 1900.

Payne, Magnetischer Scheider Nr. 547 von 1900.

Vogelsang und Lindenstruth, Elektromagnet von hohem Anziehungsvermögen Nr. 11429 von 1900.

Amerikanische Patente.

Payne, Elektromagnet. Erzscheider Nr. 641147, 641148, 641220.

Gates, Elektrostatische Scheidung Nr. 653343.

Gates, Magnet. Scheidung Nr. 653346.
Courtney u. Butterworth, Magnetischer Scheider Nr. 655433.
Gates, Gold aus magnetischen Sanden Nr. 622409.
Gates, Magnet. Scheider Nr. 662410 bis 662414.
Theilengerdes, Magnetischer Scheider Nr. 663304.
Kreuser und Langguth, Magnetischer Scheider Nr. 663764.
Johnson, Magnet. Scheider Nr. 663760.
Kreuser, Elektromagnetischer Scheider Nr. 664650.

Elektrothermische Vorrichtungen.

1. Widerstandserhitzung.

Wir glauben mit Genugthuung feststellen zu können, dass mit dem Schlusse des 19. Jahrhunderts die Widerstandserhitzung über die Lichtbogenerhitzung in dem elektrometallurgischen Grossbetriebe den Sieg davongetragen hat; denn wenn wir auch über die bedeutsamsten Neuerungen auf diesem Gebiete mit Rücksicht auf noch schwebende Verhandlungen mit einigen Patentämtern heute noch schweigen müssen, so können wir doch auf Grund von Privatmittheilungen unserem für den nächsten Band dieses Jahrbuches vorbehaltenen Berichte schon vorausschicken, dass die letzten Schwierigkeiten, welche der allgemeineren Einführung der wirksamsten aller Erhitzungsarten bisher noch entgegenstanden, vollständig beseitigt sind.

Das Vorprüfungssystem des deutschen Patentamtes ist wie in anderen Fällen so auch bei einer Patentanmeldung der Electric Reduction Company kein Hinderniss für die Ertheilung eines Patentes (Nr. 107736 vom 4. Februar 1898) auf ein ganz bekanntes Ofensystem gewesen. Die Patentschrift enthält thatsächlich nur Skizze und Beschreibung eines im grossen Maassstabe ausgeführten Borchers'schen Widerstandsofens.

Auch in dem folgenden Falle scheinen bei der Vorprüfung einige bekannte Veröffentlichungen übersehen worden zu sein; denn zur Herstellung von Erhitzungswiderständen für elektrische Oefen macht Brandt in der deutschen Patentschrift Nr. 110614 vom 15. Juli 1898 Vorschläge, welche, abgesehen davon, dass deren Grundgedanken schon in mehreren Patentschriften, z. B. U. S. A. P. Nr. 513602 vom 30. Januar 1894, sowie in Borchers' Elektrometallurgie wiederholt ausgesprochen worden sind, nach allem, was schon seit etwa einem halben Jahrhundert bekannt ist, nur ganz Selbstverständliches enthalten, ohne irgend welche technische Fortschritte anzuregen.

Wenn auch heute Elektricität stellenweise sehr billig zu haben ist, so wird doch kaum irgendwo ein Grund vorhanden sein, in so unzweckmässiger Weise damit umzugehen, wie dies von Hatch (U.S.A.P. Nr. 640283 vom 2. Januar 1900 und Engl. Pat. Nr. 24723 von 1899) für den Betrieb eines von ihm konstruirten Ofens vorgeschrieben wird.

In einer rotirenden Trommel mit horizontal liegender Achse hat Hatch eine Anzahl von Widerständen, welche sich an die Trommelwand anlegen, angebracht und so angeordnet, dass die Widerstände zunächst erhitzt werden und dann während der Drehung unter die Ofenbeschickung gelangen. Eine ungünstiger veranlagte Konstruktion hätte wohl kaum erfunden werden können. Hatch verzichtet auf alle Vorzüge der elektrischen Erhitzung, durch welche es bekanntlich ermöglicht wird, die erwünschte Wärme im Innern einer Beschickung so zu erzeugen, dass der Behälter der Beschickung nur wenig mit erwärmt wird. In dem Ofen von Hatch dagegen wird in erster Linie der Behälter erhitzt, und die Erhitzung erfolgt, so lange die Widerstände mit der Beschickung noch nicht in Berührung sind.

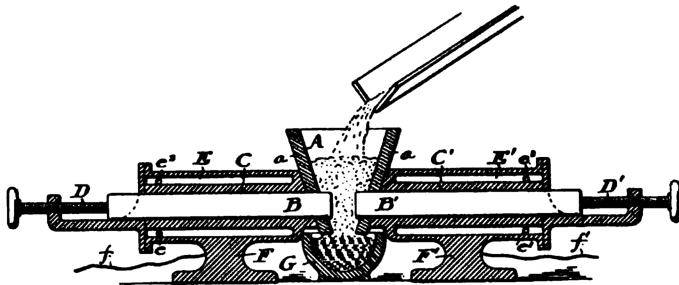


Fig. 170.

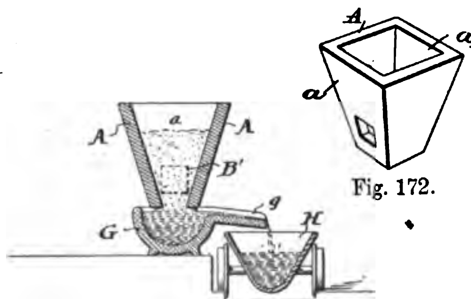


Fig. 172.

Fig. 171.

Besseren Erfolg verspricht, nicht zum wenigsten seiner Einfachheit wegen, Ruthenberg's elektrischer Ofen (U. S. A. P. Nr. 647614 vom 17. April 1900); er besteht aus einem nach unten sich verjüngenden Schacht von quadratischem Querschnitt, in welchem seitlich, geschützt durch kühlbare Führungen, Elektroden eingeschoben werden können. Oben erfolgt die Beschickung, unten wird der Ofen durch die in einem Tiegel mit Ueberlauf sich ansammelnden geschmolzenen Massen geschlossen.

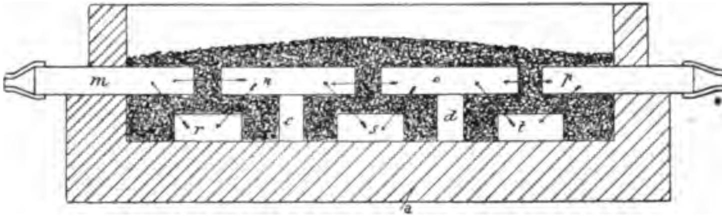


Fig. 173.

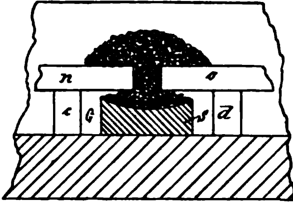


Fig. 174.

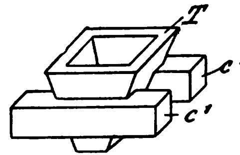


Fig. 178.

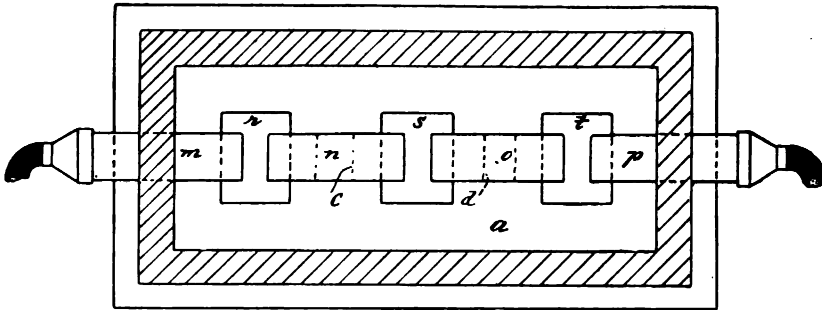


Fig. 175.

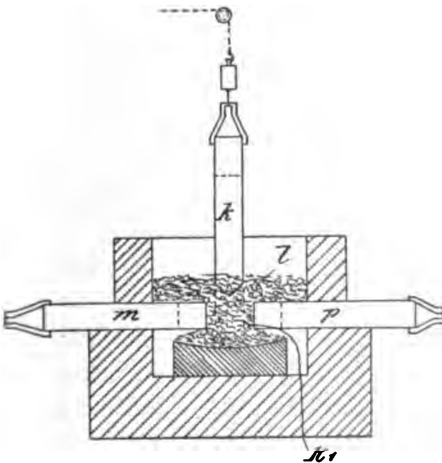


Fig. 176.

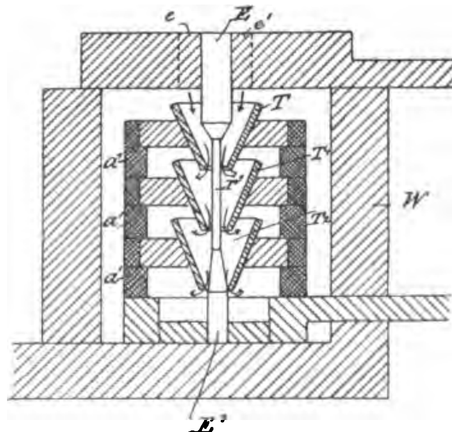


Fig. 177.

Koller will die Stromverluste, welche in Elektroden und Kontakten grosser elektrischer Oefen vorkommen, dadurch beseitigen, dass er Oefen mit Zwischenelektroden für höhere Spannungen anwendet. Er beschreibt die Einrichtung solcher Oefen an folgenden Beispielen. Auf einer Fundamentmauer *a* werden die Elektroden in zwei übereinander liegenden Reihen angeordnet, von denen die Elektroden *r*, *s*, *t* auf der Fundamentmauer *a* liegen, während von der oberen Reihe die Elektroden *m* und *r* durch die Endmauern des Ofens gehen und die Elektroden *n* und *o* in gleicher Höhe auf Trägern *c* und *d* liegen. Der übrige Raum des Ofens wird mit dem zu verarbeitenden Oxyd-Kohlegemisch aufgeführt. Begreiflicherweise wird diese Mischung stärker erhitzt wie die in derselben liegenden Zwischenlektroden. Die unteren Elektroden *s* können auch, wie in Fig. 174 angedeutet ist, trogförmig ausgehöhlt werden, um das entstehende Schmelzprodukt abzuführen.

Eine andere Ausführungsart dieses Ofensystemes ist in Fig. 176 dargestellt. Es ist hier eine Zwischenelektrode *k* von oben in den Ofen eingehängt. Dieselbe soll in dem Maasse wie die Elektroden *m* und *p* abbrennen, allmählich herabgelassen werden, um so den Gesammtwiderstand des Ofens konstant zu halten.

Endlich wird noch eine dritte Modifikation beschrieben, in welcher übereinander liegende Elektroden T, T_1, T_2 die Form von Trichtern haben, welche, wie Fig. 178 zeigt, in Kohleblöcken c, c_1 liegen. Diese Blöcke wieder liegen auf nicht leitenden Trägern a_1. Von oben und unten sind in den Ofen die Hauptelektroden E, E_1 eingeführt, zwischen welche bei in Betriebsetzung des Ofens ein Widerstand r, r_1 eingeschaltet wird (Engl. Pat. Nr. 8894 von 1900).

Die gleichen Oefen werden auch in den deutschen Patentschriften der Elektricitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. Nr. 119464 und 119465 beschrieben, welche während der Bearbeitung dieses Berichtes zur Ausgabe gelangten.

Von grossem Interesse waren die in Paris ausgestellten und in Betrieb vorgeführten Oefen der ehemaligen Compagnie Elektro-Metallurgique des Procedes Gin & Leleux, von denen wir mehrere Abbildungen zum Theil in Ansicht, zum Theil in Schnittskizzen (Fig. 179 und 180) wiedergeben können. Die Oefen arbeiten mit Widerstandserhitzung; die Bildung eines Lichtbogens wird möglichst vermieden; den Widerstand bildet die erhitzende Masse. Als Elektroden, bezw. Kontakte für die zu erhitzende Masse dienen einerseits der Boden des fahrbaren Schmelzgefässes, andrerseits ein von oben in den Tiegel einhängender Kohlekörper. Die Einrichtung beider Kontakte ist von

Wichtigkeit für die Arbeitsweise und deren wirthschaftliches Resultat. Im Tiegelboden befinden sich zwei Schichten Kohleauskleidung; die unterste, mit dem eisernen Tiegelboden selbst in Berührung befindliche Schicht ist von bester Leitfähigkeit nnd sie trägt eine weniger gut leitfähige Schicht. Der Zweck dieser Anordnung ist, die auf dem Boden ruhende Schmelze durch die in der oberen Bodenbekleidung elektrisch erzeugte Wärme vor Abkühlung und somit vor

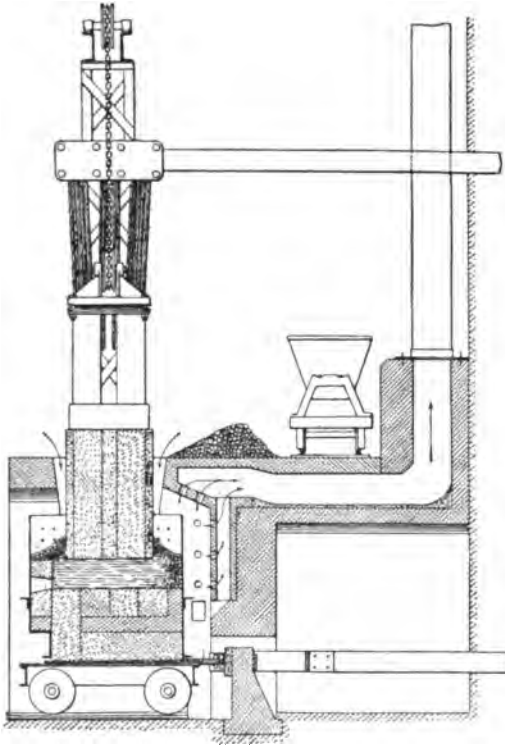


Fig. 179.

dem Erstarren zu schützen. Die obere Elektrode setzt sich aus vier Stäben von bester Leitfähigkeit, eingehüllt in Kohlematerial von geringerer Leitfähigkeit zusammen. Hiermit erzielen die Fabrikanten mancherlei Vortheile. Es ist leichter, durch und durch gut leitfähige dünne Stäbe herzustellen, als dicke massive Blöcke, aber indem man diese Stäbe in ein minderwerthiges Material einpackt, schützt man das werthvollere Material vor dem unvermeidlichen Verluste durch Ueberhitzung und Verbrennung; und, was ganz besonders wichtig ist, man kann die Elektrodenreste, welche nach einiger Zeit in den Haltern als kurze Stücke zurückbleiben, dadurch voll ausnutzen,

dass man sie zerkleinert, mit einem Bindemittel mischt und mit dieser Masse nun die vier guten Stäbe verkittet. Selbstverständlich muss das so hergestellte Stabpacket noch durch Einbrennen in einem Muffelofen in eine feste Masse verwandelt werden. Die Beschickung des Ofens erfolgt von oben, die Schmelze wird abgestochen und die Gase werden durch in der Rückwand angebrachte Kanäle abgesaugt, so dass jede Belästigung und Gefährdung der Arbeiter durch

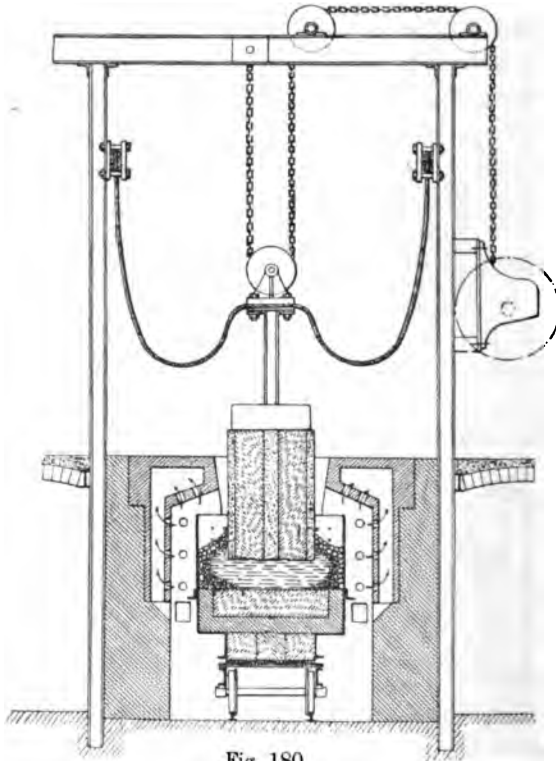


Fig. 180.

Kohlenoxyd und Staub beseitigt wird. Nach einiger Zeit sammeln sich in dem Tiegel jedoch Krusten von erstarrtem Carbid an, welche den Betrieb natürlich stören. Um diese Rücksände leicht beseitigen zu können, ist einmal, wie schon erwähnt, der Schmelztiegel als Wagen gebaut, ausserdem aber ist der obere Mantel desselben abzuheben; die zu Blöcken verschmolzenen Rückstände lassen sich dann leicht entfernen. Abgesehen von der oberen Elektrode, an welcher die Ofenbeschickung niedergleitet und die heissen Gase emporsteigen und sowohl mechanisch, wie durch die Gegenwart von Kohlensäure chemisch wirken, sind die übrigen Ofentheile nur wenig re-

paraturbedürftig; selbst die Bodenbekleidung des Tiegels braucht jährlich nur einmal erneuert zu werden.

Bei seinen Studien über den Einfluss der Kraftdichte (Wattdichte) während der Herstellung von Calciumcarbid, über welche Keller dem 3. internationalen Acetylenkongresse (Paris 1900) Mittheilung machte, ist er zur Konstruktion eigenartiger Oefen gekommen, in denen Widerstands- und Lichtbogenerhitzung vereinigt sind. Keller schickt voraus, dass die Angabe der Stromdichte bei elektrischen Schmelzprozessen für die Beurtheilung des Wärmeumsatzes nicht ausreiche, dass vielmehr neben der Stromstärke auch die Spannung zu berücksichtigen sei. Er führt daher für seine Betrachtungen den Begriff der Kraftdichte ein, unter welcher er die Anzahl Watt versteht, welche durch jeden Kubikcentimeter zu erhitzenden Materiales hindurchgehen.

Ist diese Dichte zu gering, so wird die erwünschte Reaktion unvollständig oder gar nicht eintreten; ist sie zu stark, so werden die in den Ofen eingeführten Stoffe sich ganz oder theilweise verflüchtigen oder die Schmelzprodukte werden wieder dissociiren. Was speziell die Herstellung von Calciumcarbid betrifft, so wird man die Beobachtung machen, dass bei zu schwacher Kraftdichte der Kalk nur erweichen wird. Man erhält dann ein Konglomerat aus Kalk und Kohle oft ohne jede Spur von Calciumcarbid, zuweilen auch aus einem Gemisch von Carbid, Kalk und Kohlenstoff bestehend. Bei Verstärkung der Kraftdichte über eine gewisse Grenze hinaus beobachtet man einerseits eine reichliche Entwicklung von Kalkdämpfen, andererseits eine fast vollständige Dissociation des etwa gebildeten Carbides. In diesem Falle erhält man thatsächlich aus dem Ofen nur eine schwarze schwammige Masse von graphitirtem Kohlenstoffe.

Es liegt also auf der Hand, dass man unter Berücksichtigung dieser Umstände auch Carbid mit Mischungen aus Kalk und Kohle herstellen kann, welche von der theoretisch geforderten Mischung beträchtlich abweichen. Andererseits weisen aber derartige Beobachtungen wieder darauf hin, dass derjenige Ofen am richtigsten arbeitet, in welchem das theoretische Mischungsverhältniss von Kalk Kohle ein gutes Carbid liefert.

Wendet man jedoch eine Kraftdichte an, mit welcher dieses Resultat erreicht wird, so wird man finden, dass das entstehende Carbid innerhalb des Ofens nicht flüssig genug erhalten werden kann, um in geschmolzenem Zustande aus dem Ofen abgestochen zu werden. Man wird also, um die Arbeitsspannung während des Betriebes konstant zu halten, die obere Elektrode des elektrischen Ofens in dem

Maasse, wie sich Carbid in letzterem ansammelt, mehr und mehr heben müssen und das Produkt in Form eines während des Betriebes schon grösstentheils erstarrenden Blockes erhalten. Dieser Block ist bei richtig innegehaltener Kraftdichte in seinem Durchmesser nicht viel grösser wie der Durchmesser der ausreichend stark gewählten und Elektrode.

Den andern Fall angenommen, dass man die Kraftdichte gross genug gewählt hat, um das Material in flüssiger Form zu erhalten, so wird man finden, dass sich um das flüssige Material eine Kruste aus unzureichend geschmolzener Beschickung, zum Theil auch aus erstarrtem Schmelzprodukt bildet. Diese Kruste ermöglicht es, dass beim Abstechen der Schmelze die obere Elektrode gesenkt werden kann, ohne dass die im Ofen befindliche noch unzersetzte Beschickung vorzeitig zusammenbricht, und wenn man auch die obere Elektrode nach Entleerung des Ofens nicht ganz wieder der unteren wie bei Beginn des Betriebes nähern kann, so wird doch unter Vermittelung der heissen, noch leitfähigen Kruste erstarrter Schmelze, sowie der in dem Hohlraume vorhandenen leitfähigen Dämpfe der normale Stromdurchgang bald wieder hergestellt sein. Jedoch nach jedesmaligem Abstechen wird die Schmelzzone in Folge des Zurückbleibens erstarrter und nicht ganz wieder erweichender Massen auf der untern Eelektrode höher und höher verlegt werden, so dass nach einer gewissen Betriebsdauer die unter der Schmelze befindliche Masse in Folge ihrer zu grossen Entfernung von der Erhitzungszone mehr und mehr ein Hinderniss für das Abstechen der Schmelze bildet. Man muss dann den Betrieb unterbrechen, um zunächst den Carbidblock aus dem Ofen zu entfernen.

Aus dieser Arbeitsweise würde sich ein Verfahren ergeben, welches aus einer Kombination des Abstichverfahrens mit dem Blockschmelzen besteht. Aber das Blockschmelzen wird, auch wenn die Arbeit noch so sorgfältig ausgeführt und überwacht wird, stets zu beträchtlichen Kraftverlusten führen, da mit der Ansammlung von erstarrtem Calciumcarbid der zwischen den Elektroden zu überwindende Widerstand auf recht empfindliche Höhen wächst. In Oefen, aus denen man das geschmolzene Carbid absticht, macht sich eine derartige Widerstandszunahme kaum bemerkbar, da selbst die auf der unteren Elektrode sich allmählich ansammelnde Schicht von Carbid sehr heiss gehalten wird. Endlich spricht auch noch für das Abstichverfahren, dass das so erschmolzene Carbid von Wasser viel langsamer angegriffen wird und keinen so störenden Schaum liefert, wie das beim Blockschmelzen erhaltene Produkt. Keller hat nun

versucht, die Vortheile beider Arbeitsweisen, nämlich die Verwendung der praktisch niedrigsten Kraftdichte, wie sie bisher nur beim Blockschmelzen möglich war und den Abstichbetrieb, welcher in der ganzen Arbeitsweise und auch rücksichtlich des erhaltenen Produktes vorzuziehen ist, miteinander zu vereinigen. Er hat zu diesem Zwecke einen Ofen konstruirt, welcher die Verwendung einer möglichst geringen Kraftdichte, aber doch ein Flüssighalten des Produktes während der ganzen Dauer des Betriebes gestattet. Dieser Ofen enthält zwei Elektroden *A B* in vertikaler Anordnung. Dieselben

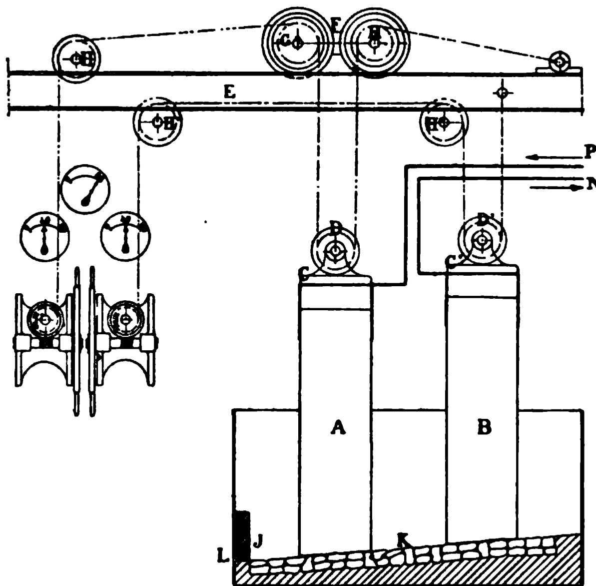


Fig. 181.

werden in Kappen *C* gehalten und können vermittelst der Seil- oder Kettenscheiben *D G H I* nach Bedarf regulirt werden. Auf der Herdsohle des Ofens wird eine Schicht *K* aus leitfähigen Kohlestücken gehalten. Zur Inbetriebsetzung werden beide Elektroden bis auf die Kohleschicht *K* gesenkt, so dass sich letztere als Erhitzungswiderstand zwischen die Elektroden einschaltet. Sobald diese Schicht hinreichend glühend geworden ist, beginnt man mit der Beschickung. Wichtig für den Betrieb ist, dass der Widerstand der Kohleschicht gross genug ist, um nicht gleich zu Beginn des Betriebes den ganzen Dynamostrom durchzulassen. Sammelt sich nun Schmelze auf der Kohleschicht, so wird, da letztere ja ebenfalls leitfähig ist, der Widerstand des Ofens fortwährend geringer und es kann

nun allmählich mehr und mehr Strom durch den Ofen hindurchgehen. In dem Maasse, wie die Schmelze sich in dem Apparate ansammelt, muss die Stellung der Elektroden zur Aufrechterhaltung einer gleichmässigen Spannung und Stromstärke verändert werden. Wie man aus der Figur ersieht, lässst sich die Elektrode *B* nur heben und senken, während sich die Elektrode *A* heben, senken und seitwärts bewegen lässt; letztere wird also schliesslich, wie Fig. 182 zeigt, über dem Stichloche *J* stehen.

Bei dieser Anordnung der Elektroden und des Schmelzproduktes sowie des Hülfswiderstandes ist es klar, dass man es vollständig in

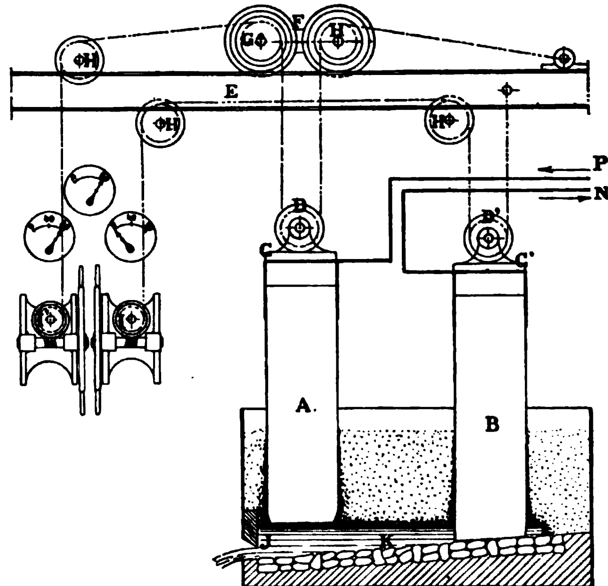


Fig. 182.

der Hand hat, die Kraftdichte möglichst niedrig zu halten, aber trotzdem in der Nähe des Stichloches, wo der Querschnitt des Widerstandsmateriales (Schmelze nebst Kohleboden) am grössten ist und in Folge dessen die eigentliche Widerstandserhitzung an dieser Stelle am geringsten sein würde, durch Hervorrufung eines Lichtbogens zwischen der Elektrode *A* und der Schmelze hier den nöthigen Flüssigkeitsgrad der letzteren aufrecht zu erhalten.

Aehnliche Kombinationen von Lichtbogen und Widerstandserhitzungen finden sich auch schon in einer Ofenkonstruktion von Borchers (vergl. D. R. P. Nr. 115742 vom 2. Juni 1898, Engl. P. Nr. 6061 von 1899 und U. S. A. P. Nr. 660043 vom 16. Oktober 1900),

wobei auch die Verarbeitung unschmelzbarer Substanzen z. B. Kohlenstoff auf Graphit mit berücksichtigt worden ist.

Der Ofen besteht aus dem Vorwärmeraum *V* und dem eigentlichen Schmelzraum *S*. In dem oberen Theile ist der Beschickungstrichter *T* angeordnet, durch den das Schmelzgut derart nach der Schmelzzone hin gleitet, dass die Beschickungsschicht nach dem Lichtbogen hin im Querschnitt abnimmt. Von den beiden Kohlenelektroden *L* und *W* kann die Elektrode *W* zwecks Erhöhung des elektrischen Widerstandes zugespitzt sein. Das geschmolzene Gut fliesst in den Wagen *C* oder in eine Form ab.

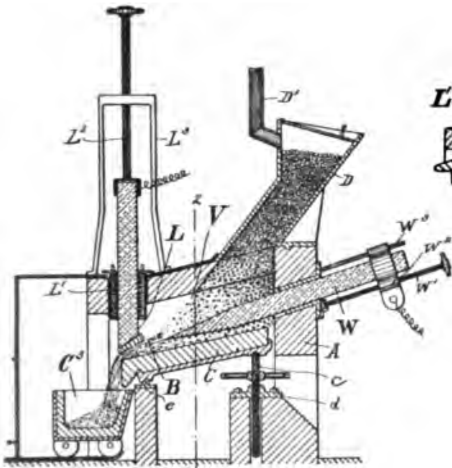


Fig. 183.

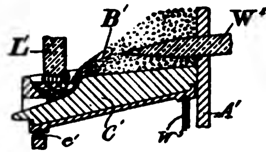


Fig. 185.

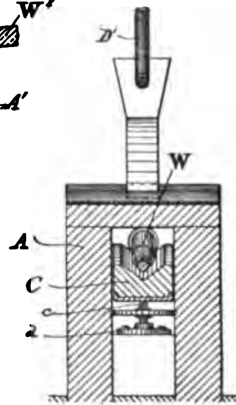


Fig. 184.

Beim Inbetriebsetzen des Ofens wird die später als Erhitzungswiderstand dienende Kohlenelektrode *W* dem Ende der Elektrode *L* so weit genähert, dass ein Lichtbogen entsteht. Während dann die Elektrode *W* zurückgezogen wird, wird sich bei leitfähiger oder in der Hitze leitfähig werdender Beschickung der zwischen *W* und *L* liegende Theil der Beschickung *B* an seinem äussersten Ende als Gegenpol von *L* in den Stromkreis einschalten. Da aber sowohl die lang angespitzte Elektrode *W* wie auch die Beschickung *B*, soweit sie an sich leitfähig ist oder durch die Erwärmung leitfähig geworden ist, in ihren Querschnitten nach dem Lichtbogen hin stetig abnehmen, wächst der Widerstand nach dieser Richtung hin und mit ihm die Temperatur des Schmelzgutes, so dass in der Nähe des Lichtbogens eine nur noch geringe Temperaturerhöhung nothwendig ist, um die Masse zu schmelzen.

Handelt es sich um einen Stoff, der nicht schmelzbar ist, z. B. um Holzkohle, welche in Graphit verwandelt werden soll, so wird das Vorrücken nach dem Lichtbogen hin bei hinreichend schräg gestelltem Herde zweckmässig dadurch bewirkt, dass der Kohlestab *W* durch eine Kurbel *G* oder ein Excenter eine langsame Vorwärts- oder Rückwärtsbewegung erhält.

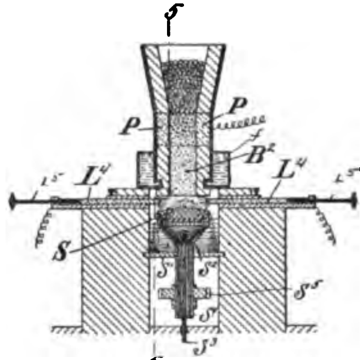


Fig. 186.

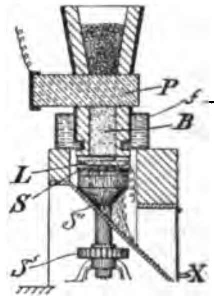


Fig. 187.

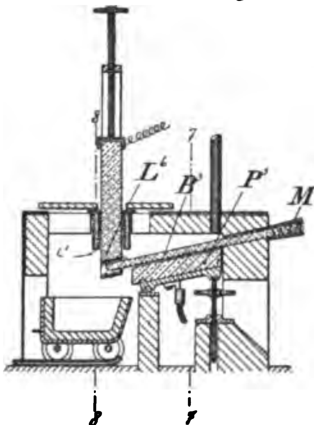


Fig. 188.

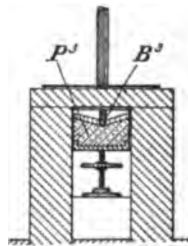


Fig. 189.

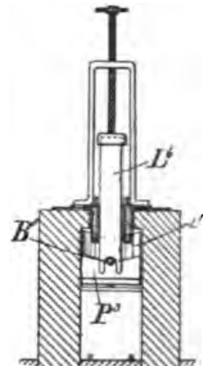


Fig. 190.

Ausschliesslich für pulverförmiges Material bestimmt sind die in den Figuren 186, 187, 188, 189 und 190 dargestellten Oefen. Das zu erhitzende leitfähige, bezw. in der Wärme leitfähige Material befindet sich entweder (186 und 187) in vertikaler Stellung, wo es einmal durch die Kohleplatten *P* mit dem einen Pole der Elektricitätsleitung in direkte Verbindung gebracht ist, während die entgegengesetzten Elektroden L_4 so angeordnet sind, dass am Ende der Beschickungssäule Lichtbogen zwischen dieser und den Elektroden L_4 entstehen. Der Niedergang des zu erhitzenden Materiales wird durch

einen schwach konischen um eine vertikale Welle drehbaren Tisch *S* geregelt.

In der letzten Konstruktion endlich (Fig. 188, 189 und 190) wird das zu erhitzende Material *B* von einer Presse *M* aus über eine geneigte Platte *P* aus Kohle geschoben, von welcher aus die Masse *B* in Kontakt mit der Elektricitätsleitung gebracht wird. Ueber dem anderen Ende der Masse *B* ist eine Elektrode *L* so angebracht, dass von hier aus ein Lichtbogen zu der Masse *B* überspringen kann. Es ist ersichtlich, dass die Masse *B* auf ihrem Wege über die Platte *P* bis zur Elektrode *L* mehr und mehr Stromlinien empfängt, also durch Widerstandserhitzung stärker und stärker vorgewärmt wird, bis sie die Lichtbogenzone erreicht, wo sie der höchsten Erhitzung dann ausgesetzt wird.

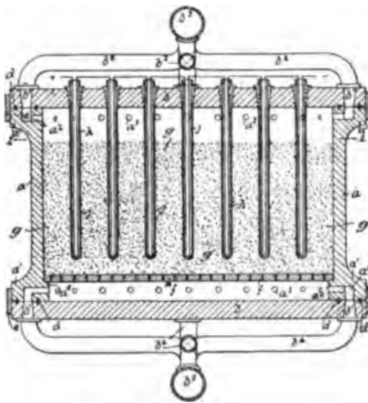
Ein Ofen zur Erwärmung von Gasen von Lange, de Bourgade und Schmitz (D. R. P. Nr. 107 506 vom 23. September 1898), besteht aus zwei konzentrischen Cylindern, zwischen denen die Gase hindurchstreichen, oder die, falls die Reaktion der Gase mit festen Körpern erwünscht wird, mit letzteren gefüllt werden. Der Hohlcylinder, dessen Wände möglichst nahe aneinander liegen, um möglichst gleichmässige Temperatur zu erzielen, und deren Zufluss- und Abzugsrohre oben, resp. unten diametral gegenüber angeordnet sind, ist innen mit einem Längsgitter von elektrisch geheizten Drähten überzogen, die an einem Ende, z. B. oben, alle miteinander verbunden, mit dem einen Pol der Maschinen in Verbindung stehen, deren andere Enden jedoch einzeln an einer Trommel befestigt sind, auf der ein mit dem anderen Pol der Maschine in Verbindung stehender Schleifkontakt rotirt. Die Gitterdrähte werden also nicht gleichzeitig, sondern nacheinander erhitzt.

Zur gleichmässigen Erhitzung von Gasen, welche mit hoher Temperatur auf feste Massen einwirken sollen, hat Mactear (D. R. P. Nr. 115725 vom 31. August 1899) folgende Vorrichtung konstruirt:

Die aus Porzellan oder anderem geeigneten feuerfesten Material bestehende, zur Aufnahme des Gasgemisches dienende Kammer *a* besitzt einen länglichen Querschnitt. Der Verschluss dieser oben und unten offenen Kammer wird durch aufgesetzte Deckplatten *b* bewirkt, die durch die Kittstellen *d*, die mit Cement, Thon oder anderem geeigneten Material gefüllt sind und durch an der Aussenseite der Kammer über die Fuge gelegte eiserne Bänder *e* mit den Rändern der Kammer *a* zusammenhängen. Die obere Deckplatte trägt zunächst die Oeffnungen b^1, welche mit den Rohrleitungen b^2 b^3 in Verbindung stehen, die zur Einleitung des Gasgemisches dienen. Auch in der

am Boden befindlichen Platte *b* sind solche Oeffnungen b^1 angebracht, um die Reaktionsprodukte durch die Rohrleitungen b^4 b^5 abführen zu können. Der obere und untere Rand der Kammerwandung hat einen flanschenförmigen Ansatz a^1, so dass ein den oberen und unteren Rand umgebender ringförmiger Aussenkanal a^2 entsteht, der mit dem Innern der Kammer durch in der Wandung angebrachte Oeffnungen a^3 in Verbindung steht und in welchen gleichzeitig die in den Deckplatten *b* befindlichen Oeffnungen b^1 ausmünden. Nahe am unteren Rande der Kammerwandung befindet sich ein Ansatz a^6, auf welchen ein Doppelboden *f*, der mit in geeigneter Weise angeordneten Durchbohrungen versehen ist, ausgesetzt ist. Ueber diesem befindet sich die für die Reaktion nothwendige Masse, welche theils aus chemisch aktiven Körpern, theils aus solchen besteht, denen nur eine sogenannte Kontaktwirkung zukommt.

Fig. 191.



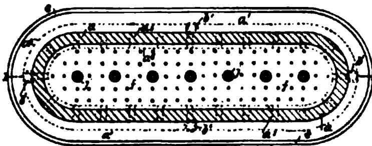


Fig. 192.

Im Innern des von der Kammer *a* eingeschlossenen Raumes befinden sich Röhren *j* aus feuerfestem Material, die bis fast zum Boden *f* hinabreichen und durch entsprechende Oeffnungen der oberen Deckplatte *b* hindurchgeführt sind. Diese Röhren *j* umschliessen elektrische Widerstände *h*, die entweder direkt in die Röhren *j* eingesetzt oder dadurch innerhalb dieser befestigt werden können, dass man sie auf einen Kern von feuerfestem Material aufwindet und mit diesem in den Röhren befestigt. Die Widerstände *h* stehen mit einer Dynamomaschine oder einer anderen elektrischen Stromquelle in Verbindung, so dass beim Durchgang des Stromes eine Erhitzung der Röhren *j* und der diese umgebenden Reaktionsmasse und Gasgemische erfolgen kann. Die Röhren *j* sind nun so und in solcher Anzahl in der Kammer vertheilt, dass alle Theile des Inhaltes derselben eine gleichmässige Erhitzung erfahren.

Heräus' Steingutsstäbe mit gleichmässiger Platinsiliciumdecke können nicht mit höherem Widerstand als 150 Ohm gefertigt werden. Durch Einschneiden einer Spirale jedoch, welche die leitende Schicht

in ein langes Schraubengewinde verwandelt, oder durch Aufziehen fadenförmiger Platinsiliciumkörper auf Steingutstäbe werden hingegen Widerstände von Tausenden Ohm hergestellt. Vergl. auch Z. f. Elektrochemie, 1899, 6. 43 und Borchers Bericht über die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900, 90.

2. Lichtbogenerhitzung.

Durch einen, viele lesenswerthe Angaben enthaltenden Artikel von Birger-Carlson (Z. f. Elektroch. 6. 413) wurde eine Aussprache über die Verwendbarkeit der verschiedenen elektrischen Ofensysteme und Erhitzungsarten für sehr schwer schmelzbare Stoffe, besonders natürlich für Calciumcarbid herbeigeführt. Birger-Carlson vertheidigt den diskontinuirlich arbeitenden Lichtbogenofen, allerdings unter Voraussetzungen, welche wohl kaum allgemeine Anerkennung finden werden. Frölich (Z. f. Elektroch. 7. 1) ist dem auch mit wohlbegründeten Ausführungen wirksam entgegengetreten, deren Ergebniss in dem nur zu natürlichen Schusse gipfelt, dass den Oefen mit ununterbrochenem Betriebe ohne Zweifel die Zukunft des rationellen Grossbetriebes gehört. Auf die von beiden Verff. vorgebrachten Einzelheiten zur Begründung ihrer Ansichten können wir, da dieselben eine wesentliche Kürzung nicht gestatten, leider nicht eingehen, verweisen daher auf die Originalabhandlungen.

Die Ausführungen Kershaws im Elektrician (Band 46, Seite 267) über elektrische Oefen, wie sie zur Carbidfabrikation Verwendung finden, stützen sich zum Theil auf Angaben der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, zum Theil auch auf die in einem Vortrage Kellers vor dem internationalen elektrischen Kongresse zu Paris 1900 gemachten Mittheilungen.

Indem Frost nach dem Vorbilde des elektrischen Schweissverfahrens Lagrange und Hoho unter Benutzung eines wässerigen Elektrolyten einer grossen Anode gegenüber eine sehr kleine Kathode anordnet, will er den an dieser erzeugten Lichtbogen zur Ausführung von Schmelzprozessen verwenden, deren Erzeugnisse unter Umständen gleich durch das Wasser des Elektrolyten weiter zersetzt werden (z. B. Calciumcarbid). Nach der amerikanischen Patentbeschreibung Nr. 644510 vom 27. Februar 1900 bildet der Flüssigkeitsbehälter gleichzeitig die Anode. Der isoliert aufgeschraubte Deckel trägt ausser der negativen Kohlenelektrode *N* und der Gicht *P*, die verschlossen wird, wenn die Gase gewonnen werden sollen, einen Metalltricher *T*, der wieder einen zweiten Trichter *U* enthält, aus säurefestem, nicht leitendem Material, der die negative Kohlenelektrode

umgiebt. Elektrolyt oder Rückstände lassen sich nöthigenfalls bei *C* entfernen. Um den Eletrolyten während des Betriebes auf der richtigen Höhe zu erhalten, welche man an dem Standrohre *E* beobachten kann, ist ein durch den Hahn *G* verschliessbarer Heber *F* und ausserdem ein der Maximalhöhe der Flüssigkeit entsprechendes Ueberlaufrohr *J* vorgesehen. Etwa sich entwickelnde Gase können bei *X* abziehen. Der Betrieb ist folgender: Zwischen der Kohle und dem Elektrolyten *a* wird ein Lichtbogen erzeugt. Soll z. B. Acetylen

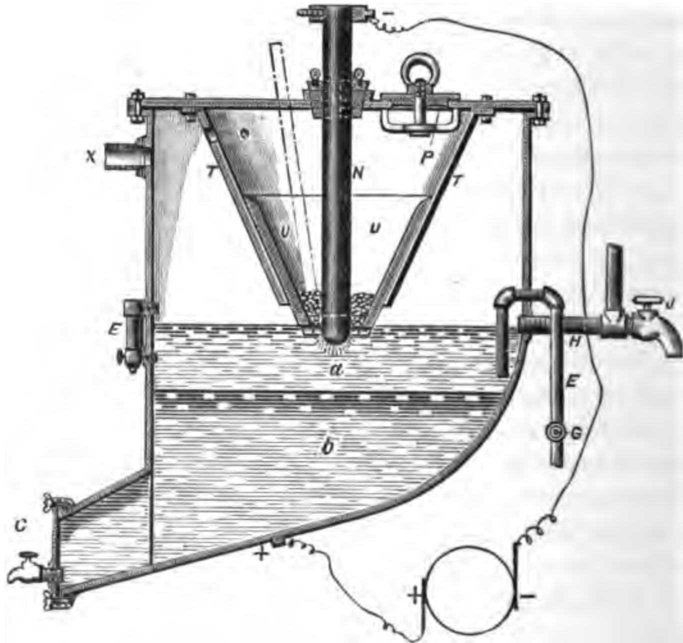


Fig. 193.

dargestellt werden, so wird das Gemisch von Kohle und Kalk in den Trichter geworfen; im Lichtbogen bildet sich Calciumcarbid und wird, in die Flüssigkeit fallend, sofort in Kalk und Acetylen zersetzt, welch letzteres durch den Gasabzug *X* kontinuirlich der Beleuchtungsanlage oder dem Gasreservoir zugeführt werden kann. Soll das Carbid unzersetzt gewonnen werden, so wird unter den Elektrolyten *a* eine schwerere, das Carbid nicht zersetzende Flüssigkeit geschichtet, wie Schwefelkohlenstoff, schwere Paraffine, die schweren Oele des Kohlentheers oder Kohlentheer selbst, die es aufnimmt. Der Weg durch die Flüssigkeit *a* führt nur zu sehr geringen Verlusten, da das Carbid zuerst noch zu warm ist, um zersetzt zu werden.

Grauer's Ofen zum elektrischen Schmelzen hauptsächlich zur Calcium-Carbiddarstellung (Engl. P. Nr. 16824 von 1899) enthält keine charakteristischen Neuerungen. Er sagt in seiner Patentschrift selbst, dass die Beschickung elektrischer Oefen durch hohle Elektroden bekannt sei und dass auch elektrische Oefen mit beweglichen Elektroden schon angewandt seien, er glaubt jedoch, dass eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten eine patentirbare Erfindung bilde. Er konstruirt daher Oefen, in denen ein aus leitfähigem Material bestehendes Schmelzgefäss auf vertikaler Welle durch ein Excentergetriebe gedreht wird, während eine hohle Elektrode von oben in den Tiegel hineingeführt ist. In einem zweiten Falle ordnet er über dem feststehenden Schmelztiegel, welcher die eine Elektrode bildet, ein durch Excentergetriebe bewegtes Trichterrohr an, welches gleichzeitig als Elektrode und Beschickungsvorrichtung dient. Nachdem wir in früheren Bänden dieses Jahrbuches schon ähnliche Bewegungsmechanismen berücksichtigt haben, dürfen wir wohl von der Wiedergabe der Abbildungen und Beschreibungen der Konstruktionseinzelheiten in diesem Falle absehen.

Da bei grösseren Lichtbogenöfen, in denen oft mit mehreren Tausend Ampere gearbeitet wird, Serienschaltung ausgeschlossen ist, indem das Abreissen des Bogens in einem Ofen auch Stillstand der anderen im Gefolge haben würde, und da Parallelschaltung oft zur Ueberbürdung der Apparate und Oefen führt, wenn Kurzschluss in einem Ofen entsteht, so empfiehlt die Elektr.-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. (D. R. P. Nr. 109425 vom 4. November 1897), um komplizirte und kostspielige Zuleitungsnetze zu vermeiden, die untenliegenden festen Elektroden mehrerer Oefen mit einander und der Erde leitend zu verbinden, während die anderen beweglichen Elektroden an je eine der von der Stromquelle eines mehrphasigen Wechselstromes kommenden Leitungen angeschlossen werden. Die Anzahl der Oefen entspricht der Phasenanzahl des zur Verwendung gelangenden Stromes.

Bei Oefen, in denen die eine Elektrode als langer Kohleblock ausgebildet ist, während die andere durch den ebenfalls aus Kohle bestehenden Boden des Schmelzgefässes gebildet wird, sollen nach Reyvall die Bedingungen zur Selbstinduktion des Ofenstromkreises und damit die Energieverluste recht bedeutende werden können. Er glaubt nun, dass diese Verluste durch einen von Pradon konstruirten Ofen beseitigt werden können. Pradon stellt den Herd des Ofens aus einem Metallkasten *a* von nichtmagnetischem Material her, derselbe steht durch einen Ring *c* mit einem Kohleblocke *b* in leitender Verbindung, ist aber im Uebrigen durch eine isolirende Auskleidung *d*

ausser Kontakt mit dem Kohleblocke. Der noch freie Raum zwischen *b* und der Auskleidung *d* wird mit Kohle (zerkleinerten Elektrodenresten) gefüllt. Die Contakte für die Stromleitung auf dem Behälter *a* sind auf 4 Stellen gleichmässig vertheilt. Die obere Elektrode *f* wird durch eine bronzene Klammer *g* gehalten; sie ist mit einer Schutz-

Fig. 194.

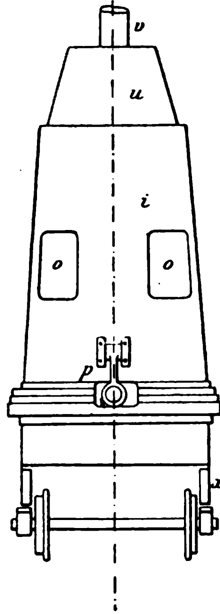
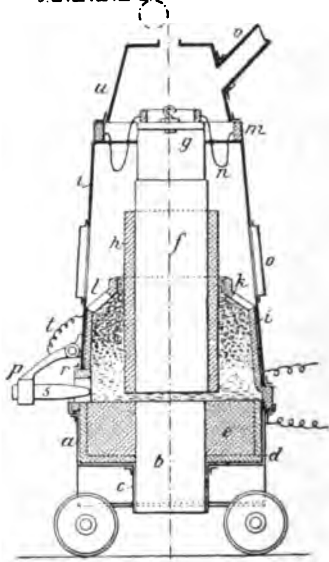


Fig. 195.



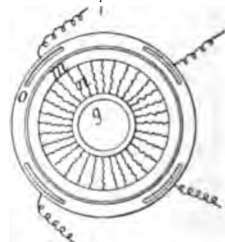


Fig. 196.

hülle *h* aus Kalk oder anderem für den Schmelzprozess geeignetem Material umgeben. Der Schmelzraum selbst ist mit einer Auskleidung *k* und dem Metallmantel *i* umgeben. Also die Auskleidung zieht sich oben nach der Elektrode *f* hin zusammen, besitzt jedoch für den Austritt der Gase und zur Beschickung des Ofens mehrere Oeffnungen *l*. Auch der obere Mantel *i* soll aus nichtmagnetischem Material bestehen. Die Stromzuleitung zur Elektrode *f* erfolgt durch Ring *mg* und Kabel *n*. Der Ring *m* liegt direkt auf Mantel *i*, welcher

gleich dem Gefässe *a* an 4 symmetrisch liegenden Stellen an die Stromleitung angeschlossen ist. Die Beschickung des Ofens erfolgt durch Oeffnung *o* in dem Mantel *i* und die bereits genannte Oeffnung *l* in der Auskleidung *k*. Die Gase werden durch eine Haube *u* und das Rohr *v* abgeführt. Der Abstich der Schmelzprodukte erfolgt durch einen Kohlestab *s*, welcher durch einen schwingbaren Arm *p* und durch ein Kabel *t* mit dem Mantel *i* in leitender Verbindung steht, und auf einem Bolzen *r* beweglich so angeordnet ist, dass er leicht in das Stichloch eingesetzt werden kann.

Mit dieser Anordnung will **Pradon** alle Spannungsschwankungen fast vollständig beseitigen und die ganze Leistung des Stromes auf die Mitte des Ofens konzentriren.

Deutsche Patente.

Elektricitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Schaltungsweise elektr. Oefen bei Verwendung von mehrphasigen elektr. Wechselströmen. Nr. 109425.

Gesellschaft für elektrische Metallbearbeitung, G. m. b. H., Verfahren zum Schweissen von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit oder ohne Anwendung eines Fluss- oder Reduzirmittels. Nr. 109433.

Voelker, Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden. Nr. 109864.

Nernst, Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Licht nach Patent 104872. Nr. 109907.

Heraeus, Verfahren zur Herstellung von elektr. Widerstandsmaterial. Nr. 110643.

Brandt, Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen. Nr. 110614.

Voelker, Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden. Nr. 111481.

Boehm, Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen. Nr. 111579.

Körting & Mathiesen, Einrichtung zum Vorwärmen von aus Leitern zweiter Klasse bestehenden Glühkörpern durch einen Lichtbogen. Nr. 111619.

Dannert, Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Beleuchtungskörper. Nr. 111900.

Gold, elektr. Heizvorrichtung. Nr. 112055.

Sander & Zerning, Verfahren zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Elektrolyt-Glühkörpern. Nr. 112882.

Scharf, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. Nr. 113652.

Kalker Werkzeugmasch.-Fabrik Breuer, Schumacher & Co., Elektrisch-hydraulische Schweisseinrichtung. Nr. 115170.

Aktien-Gesellschaft f. Treber-Trocknung, Verfahren der elektrischen Erhitzung schwer schmelzbarer Substanzen. Nr. 115742.

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Schweissverfahren unter Benutzung von Reaktionswärme. Nr. 116400.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Oeldichte Stromzuführungsvorrichtung für elektrische Heizkörper. Nr. 117174.

Englische Patente.

Hatch, Elektrischer Ofen zum Verschmelzen von Erzen. Nr. 24723 von 1899.

Thompson Manufacturing Co., Elektrisches Schweissen. Nr. 4312 von 1899.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Glühlampen Nr. 45 von 1900.

Berry & Wallis-Jones, Apparat zum elektrischen Schweissen und Bearbeiten von Metallen. Nr. 8340 von 1899.

Comp. Electro Metallurgique des procedes Gin et Leleux, Ofen. Nr. 12956 v. 1899.

Borchers, elektr. Ofen. Nr. 6296 von 1900.

Daix, Verarbeitung von Erdalkali- und Erdmetalloxyden zu Glühkörpern. Nr. 10083 von 1899.

Matray Freres & Co., Verfahren und Apparat zum Schmelzen von Salz. Nr. 14644 von 1899.

Mayer, Ofen zum Erhitzen und Schmelzen aller Arten von Metallen. Nr. 21372 von 1899.

Koller, Elektrischer Schmelzofen. Nr. 8894 von 1900.

Reynolds, Ofen f. metallurgische Zwecke. Nr. 9562 von 1900.

Kerr, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 12006 von 1900.

Goldschmidt, Schweissverfahr. Nr. 18328 von 1899.

Amerikanische Patente.

Hatch, Elektrischer Ofen. Nr. 640283.

Rain, Erhitzer. Nr. 640258.

Laird, Elektrischer Ofen. Nr. 641976.

Petersson, Ofen. Nr. 643254.

Hawkins, Erhitzer. Nr. 643744.

Drake, Ofen. Nr. 644162.

Acheson, Verfahren zur elektrischen Erhitzung. Nr. 645284.

Brown & Morsen, Elektrisches Schweissen. Nr. 645066.

Coffin, Apparat zur elektrischen Matallbearbeitung. Nr. 646619.

Ruthenberg, Elektrischer Ofen. Nr. 647614.

Burton, Apparat zur elektrischen Bearbeitung von Metallen. Nr. 647694.

Jenkins, Schmelzapparat. Nr. 653007.

Kerr, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 652968.

Morgan, Flammofen. Nr. 653479.

Leleux, Elektrischer Ofen. Nr. 654463.

Morison, Erhitzer. Nr. 654320.

Horry, Elektrischer Ofen. Nr. 655780.

Horry, Kontrolirvorrichtung für elektrische Oefen. Nr. 655779.

Johnson, Röstofen Nr. 656580.

Reynolds, Gebläseofen. Nr. 657031.

Borchers, Elektrischer Ofen. Nr. 656930.

Mc Brair, Elektrischer Ofen. Nr. 657202.

Horry, Elektrischer Ofen. Nr. 657736.

Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 658315.

Burton, Apparate zur Scheidung von Metallen aus Erzen. Nr. 657911.

Bradly, Elektrischer Ofen. Nr. 658698.

Borchers, Elektrischer Ofen. Nr. 660043.

Swindell, Metallurgischer Ofen. Nr. 659941.

Rietzel, Apparat für elektrische Schweissungen. Nr. 661588.

Rietzel, Apparat für elektrische Schweissungen. Nr. 661589.

Piat, Schmelzofen. Nr. 662019.

Morehead, Elektrischer Ofen. Nr. 664333.

Elektroden.

Bei einer Besprechung der Anforderungen, welche an Kohle als Elektrodenmaterial zu stellen sind, gruppirt Winteler (Zeitschrift für Elektrochemie, 1900, 7. 356) die etwa erwünschten Eigenschaften der Elektroden nach deren Verbrauchszwecken. Von allen Elektrodensorten wird natürlich möglichst Haltbarkeit, ein geringer Gehalt an Verunreinigung, und ein möglichst niedriger Preis verlangt. Für die Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen verhält sich die Haltbarkeit umgekehrt wie der Gehalt der Kohlenmasse an Kohlenwasserstoffen. Aber auch bei möglichst geringem Gehalte an diesen Verbindungen sollen die Elektroden nicht durch hohe Stromdichten übermässig beansprucht werden. Als Maximalstromdichte giebt der Verfasser 200 Ampere per qm an. Anorganische Verun-

reinigungen, besonders solche, welche durch die Einwirkung von Chlor in die Lösungen übertreten können, sollen natürlich auch vermieden werden, .was nach Ansicht des Herrn Verfassers durch Verwendung von Retortengraphit für Elektroden dieser Art erreicht werden kann. Es wird ferner auf die nachtheilige Wirkung eines Sulfatgehaltes der zu elektrolysirenden Salzlösung hingewiesen. Selbst bei geringen Mengen an Natriumsulfat reichert sich dasselbe allmählich so sehr in den Elektrolysirzellen an, dass die Sulfatelektrolyse mehr und mehr in den Vordergrund tritt, womit dann eine sehr schnelle Zersetzung der Elektrodensubstanzen einhergeht.

Für die Elektrolyse im Schmelzfluss, z. B. für die Aluminiumfabrikation schadet ein mässiger Gehalt an Kohlenwasserstoff weniger, dagegen sind Silikate möglichst zu vermeiden, da diese einerseits zu Fluorverlusten durch Bildung von Siliciumfluoriden, andererseits zur Verunreinigung von Aluminium durch Bildung von Siliciden führen.

Die unreinste Kohle kann zur Carbiddarstellung verwandt werden, da hier ohnehin oft sehr unreine Kohlen oder Koakssorten zur Reduktion des Kalkes Verwendung finden. Zum Teile schaden diese Verunreinigungen überhaupt nichts, da sie, wie z. B. das Aluminiumoxyd ebenfalls Carbide bilden, welche, wie das Calciumcarbid Kohlenwasserstoff entwickeln, zum Theile werden sie, wie z. B. Eisenoxyd und Kieselsäure nach erfolgter Reduktion als Silicide abgeschieden.

Kohleelektroden von grosser Dichtigkeit, gutem Leitvermögen und hoher Beständigkeit gegenüber chemischen und elektrochemischen Einflüssen will Pohl nach seiner engl. Patentschrift Nr. 23830 von 1899 durch Füllung der Poren in den nach bekannten Methoden hergestellten Kohlekörpern mit Kohlenstoff herstellen. Der Erfinder hat ermittelt, dass, wenn derartige Kohlekörper eingepackt in zerkleinerte Kohle bei hoher Temperatur der Einwirkung eines Gases ausgesetzt werden, welches unter diesen Bedingungen Kohlenstoff abgiebt, der oben angedeutete Zweck erreicht wird. Bei der Ausführung dieser Arbeit stellte sich nun anfangs die Schwierigkeit ein, dass sich auf den zu dichtenden Kohlekörpern Inkrustation absetzten, welche ihrer Härte wegen nur sehr schwierig zu entfernen waren. Dies wurde durch Einwickeln der Kohlekörper in Papier beseitigt. Es hat sich hieraus nun folgendes Verfahren entwickelt: Die Kohlekörper, welche nach üblichen Methoden der Elektrodenfabrikation hergestellt sein mögen, werden in eine dicht schliessende Papierhülle eingewickelt, in ein Gefäss aus feuerbeständigem Material zwischen zerkleinerte Holzkohle, Koks, Russ oder anderes kohlen-

stoffhaltiges Material eingepakt, innerhalb der Behälter auf Weissgluth erhitzt und dann einem Strome von Kohlenstoff abgebendem Gase oder Dampf ausgesetzt. Die Dauer der Erhitzung richtet sich natürlich nach der Grösse der Kohlekörper. Nach der beschriebenen Behandlung haben die Elektroden einen metallähnlichen Klang, eine sehr geringe Porosität und hohe Leitfähigkeit.

Bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen bietet die Anordnung von Kohleanoden immer grosse Schwierigkeiten, welche Chapman und Batt (Engl. P. Nr. 2929 von 1900) dadurch beseitigen wollen, dass sie die Anodenköpfe in einen Block von Hartblei vergiessen, zu welchem die Stromzuleitung durch einen mit Bleihülle versehenen Kupferstab vermittelt wird. Eine derartige Anordnung der Elektroden ist so naheliegend und schon so oft ausgeführt worden, dass, wenn sie sich bewährt hätte, die bestehenden Schwierigkeiten längst vor den oben genannten Erfindern beseitigt wären.

Ob Glaspulver, wie es Roberts (Engl. P. Nr. 14230 von 1899) vorschlägt, ein geeignetes Bindemittel für Kohle bei der Herstellung von Kohleelektroden ist, dürfte wohl recht zweifelhaft sein.

Bei dem Hargreaves-Bird-Verfahren besteht die Kathode in den elektrolytischen Zellen, wie solche gewöhnlich zur Zersetzung von Salzen angewendet werden, meist aus geflochtenem Draht oder Drahtnetzgewebe und berührt ein poröses Diaphragma.

In Folge der Unebenheit der Oberfläche der Kathode (herrührend von den Kreuzungsstellen des Drahtnetzes) ist die freie Oberfläche des Diaphragmas gross genug, um eine genügende Arbeit zu erzielen, während die mit dem Diaphragma in Berührung befindliche Oberfläche der Kathode zu klein ist; die Reinheit des Produktes wird nachtheilig beeinflusst.

Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, wird nach einem neueren Patente von Hargreaves (D. R. P. Nr. 109485 von 19. Januar 1899) die Drahtnetzkathode gewalzt, so dass die vorspringenden Drahttheile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden.

Durch dieses Verfahren ist eine grössere Berührungsfläche zwischen der Kathode und dem Diaphragma hergestellt, und sind die Zwischenräume, an welchen der Strom unwirksam ist, entsprechend vermindert.

Ein Quecksilberbehälter, welcher gleichzeitig auch als Elektrolysirzelle dienen soll, von G. March (D. R. P. Nr. 106717 vom 22. October 1898) wird die Schwierigkeiten der Alkalichloridelektrolyse keineswegs verringern.

Diaphragmen.

Ein Diaphragma für die Elektrolyse im Schmelzfluss wird von Darling in den amerikanischen Patenten Nr. 641276 und 641438 vom 16. Januar 1900 sowie in der engl. Patentschrift 23755 von 1899 beschrieben. Es ist aus Cement mit Beimischungen feuerfester Oxyde hergestellt. Die Patentschriften enthalten auch Angaben, nach denen derartige Diaphragmen während der Elektrolyse unter Zuhülfenahme von Widerständen mit in den Stromkreis eingeschaltet werden sollen, was zwar nicht zum ersten Male vorgeschlagen, aber begreiflicherweise noch nie mit Erfolg zur Anwendung gekommen ist.

Bei der Herstellung von Diaphragmen aus nitrirten Stoffen haben sich bei den nach dem deutschen Patente Nr. 58133 hergestellten Stoffen Uebelstände gezeigt, welche auf eine unzweckmässige Art der Nitrirung hinwiesen. Ein Verfahren des deutschen Patentes Nr. 88681 suchte diese Uebelstände dadurch zu beseitigen, dass es nicht das fertige Gewebe, sondern die dazu zu verwendeten Fäden nitrirt, also das Diaphragma durch Verweben nitrirter Fäden herstellt. Diese Arbeit ist in höchstem Grade lebensgefährlich. Eschellmann will nun diese Uebelstände dadurch beseitigen, dass er die Bedingung einer überall gleichmässigen Einwirkung der Nitrirungsmittel schafft, und sodann die Nitrirung gemäss Patent Nr. 72969 ausführt, jedoch mit solcher Regelung der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure, dass das Gewebe oberflächlich in Mononitrocellulose umgewandelt wird. Es bleibt hierdurch dem Gewebe die innere Festigkeit gewahrt, während ihm andererseits durch die gleichmässige Nitrirung eine hohe Widerstandsfähigkeit in allen Punkten der Oberfläche gleichzeitig ertheilt wird. Ausserdem sind die verbesserten Diaphragmen erheblich weniger feuergefährlich.

Zur Entfettung kann man alle bekannten Entfettungsmittel benutzen, Benzin, alkalische Laugen etc. Am zweckmässigsten haben sich alkalische Laugen erwiesen, indem sie zugleich auch inkrustirende Substanzen und andere Verunreinigungen mit herausnehmen.

Zur Herstellung verfährt man wie folgt:

Die Tücher werden einige Stunden lang mit Soda gekocht und nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen etwa 2 Stunden lang in kalte Salpetersäure von 46 bis 48 % eingelegt; die so hinreichend mit Salpetersäure imprägnirten Tücher bringt man dann in kalte konzentrirte Schwefelsäure, in welcher man sie etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde liegen lässt. Hiernach entsäuert man sorgfältig durch Waschen in viel Wasser. Die hiernach gebrauchsfähigen Diaphragmen werden mit 50 % Wasser bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Die in dieser Weise hergestellten Diaphragmen haben sich nach monatelangem Gebrauch noch als vollkommen gebrauchstüchtig erwiesen.

In hohem Grade beachtenswerth sind die Mittheilungen, welche Le Blanc auf der 7. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft über die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen gemacht hat. Wir verweisen auf den ausführlichen Bericht über Le Blanc's Vortrag in der Zeitschrift für Elektrochemie 1900, 7, 293.

Deutsche Patente.

Girouard, Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. Nr. 109248.

Hargreaves, Drahtgewebekathode für elektrolytische Verfahren nach Art des in der Patentschrift 76047 beschriebenen. Nr. 109485.

Piat, Verfahren zur Herstellung von Schmelztiegeln und dergleichen. Nr. 109788.

Tesla, Stromunterbrecher mit flüssigem Leiter. Nr. 110050.

Trost, Elektrode zur Erzeugung von Calciumcarbid. Nr. 110442.

Hargreaves, Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. Nr. 111289.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Verfahren zur Herstellung metallischer Leitungen mit Glas- oder Emailisolirung. Nr. 112330.

Carmichael, Speisevorrichtung f. elektrolytische Zersetzungsapparate und dergleichen. Nr. 112818.

The General Elektrolytic Parent Company Limited, Elektrodeneinrichtung. Nr. 114193.

Eyken, Leroy, Moritz, Elektrode. Nr. 114391.

Mather, Vorrichtung zum Eindampfen von Lösungen und Gewinnung fester Stoffe daraus. Nr. 114835.

de Visser, Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. Nr. 114738.

Haas & Oettel, Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Cirkulation der Lauge ermöglicht. Nr. 114739.

Darling & Harrison, Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurigflüssige Elekrolyse. Nr. 115746.

Budrewiez, Verfahren zum Reinigen von Gasen von festen Verunreinigungen. Nr. 116334.

Meyer, Vorrichtung z. ununterbrochenen Mischung von Flüssigkeiten in bestimmtem Verhältniss. Nr. 116350.

Eschellmann, Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen aus entfetteten nitrirten Geweben. Nr. 117050.

Englische Patente.

Darling & Harrison, Elektrolytischer Apparat. Nr. 23755 von 1899.

Roberts, Anode. Nr. 24230 von 1899.

Le Verrier, Elektrolitischer Apparat. Nr. 5781 von 1899.

Drake, Gasregulirvorrichtung für Regenerativöfen. Nr. 6092 von 1899.

Clark, Verfahren zur Herstellung von Retorten für metallurgische Zwecke. Nr. 1893 und 1894 von 1900.

De Mare, Elektrolytischer Unterbrecher Nr. 25072 von 1899.

Hopkins, Tiegelofen. Nr. 1025 von 1900.

Duff und United Alcali Co., Mehrkörper-Verdampf-Apparat für Salzlaugen. Nr. 17691 von 1899.

Vis, Vakuum-Verdampfapparat zur Abscheidung von Salz aus Laugen. Nr. 16738 von 1899.

Chappmann und Batt, Elektrolysirapparat. Nr. 2929 von 1900.

Pohl, Verfahren zur Herstellung von Kohle für elektrochemische Zwecke. Nr. 23830 von 1899.

Burke, Kaufhold & Russel, Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke. Nr. 12434 von 1900.

Moy, Bastie & Moy, Flüssigkeitswiderstand. Nr. 25353 von 1899.

Lauckner (Vogelsang), Elektroden für elektrochemische Prozesse. Nr. 14104 von 1900.

Wright & Mutual, Elektrolytischer Elektricitätsmesser. Nr. 23316 von 1899.

Bein, Ableitung der Gase aus elektrolyt. Apparaten. Nr. 24058 von 1899.

Barnes, Elektrolytischer Apparat. Nr. 1457 von 1900.

Amerikanische Patente.

Darling, Elektrolytische Apparate. Nr. 641276, 641438.

Barnes, Elektrolysirapparat. Nr. 641820.

Peyrusson, Elektrolytischer Apparat. Nr. 649614.

Hargreaves, Diaphragma und Elektrode. Nr. 652611.

Turner, Elektrolytischer Apparat. Nr. 653538.

Moritz, Elektrode für elektrolytische Apparate. Nr. 653933.

Plecher, Elektrolytischer Apparat. Nr. 655111.

Hargreaves, Elektrolytische Apparate. Nr. 655343 und 655344.

Burke, Kohleelektroden aus Anthracit. Nr. 655920.

Kellner, Elektrolysirapparat. Nr. 655783.

Loiselet, Elektrolytischer Apparat. Nr. 656558.

Schoop, Elektrolisirapparat. Nr. 657012.

Grever, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Nr. 661340.

Pohl, Kohleelektroden. Nr. 662090.

Motz, Elektrolytischer Apparat. Nr. 662286.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1900.

---

1. Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung und die Anfangsgründe der analytischen Geometrie. Von H. A. Lorentz-Leiden, übersetzt von G. C. Schmidt-Erlangen. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1900. 6 + 476 Seiten. Preis 10 Mk., geb. 11 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 596.)

Vierstellige mathematische Tabellen. Von E. Schultz. Ausgabe für Maschinenbauschulen mit Anleitung. Verlag von G. D. Baedecker, Essen. 108 Seiten. Preis mit Anleitung 1,60 Mk., ohne Anleitung 1,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 780.)

Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Nach Riemann's Vorlesungen in vierter Auflage neu bearbeitet von Heinrich Weber, Professor der Mathematik an der Universität Strassburg. I. Band. 506 Seiten mit 79 Figuren. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. Preis 10 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 363.)

Die Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes. Von F. Kohlrausch, Präsident der physik.-techn. Reichsanstalt, o. Prof. an der Universität Berlin. 77 Seiten. Verlag von Duncker & Humblot, Leipzig 1900. Preis 2,40 Mk. (Besprochen S. 11 und Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 308.)

Kleiner Leitfaden der praktischen Physik. Von F. Kohlrausch. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig 1900. 260 Seiten mit vielen in den Text gedruckten Figuren. (Besprochen S. 10 und Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 515.)

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 114: **Briefe über thierische Elektricität.** Von Alessandro Volta, 1792. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1900. 162 Seiten. Preis geb. 2,50 Mk. (Besprochen S. 7 und Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 415.)

Scientia, Sammlung wissenschaftlicher Vorträge: **Le Magnetisme du Fer.** Par Ch. Maurain, Ancien élève de l'École normale superieure, Agrégé des Sciences physiques, Docteur ès sciences. Verlag von G. Carré & C. Naud, Paris. 100 Seiten. Preis 2 Frcs. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 572.)

Die Entwicklung der Physik im 19. Jahrhundert. Vortrag, gehalten im Humboldtverein für Volksbildung in Breslau am 6. Februar 1900 von Dr. A. Heydweiller, Prof. an der Universität Breslau. Verlag von P. Parey, Berlin. 32 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 272.)

Die Elektrotechnische Praxis. Praktisches Handbuch und Informationsbuch für Ingenieure, Elektrotechniker, Montageleiter, Monteure, Betriebsleiter und Maschinisten elektrischer Anlagen, sowie für Fabrikanten und Industrielle, in drei Bänden gemeinverständlich bearbeitet und herausgegeben von Fritz Förster, Oberingenieur. I. Band: Dynamoelektrische Maschinen und Akkumulatoren. Verlag von L. Marcus, Berlin 1900. Preis 4,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 476.)

Encyklopädie der Elektrochemie, Band II: **Die magnetische Untersuchung des Eisens und verwandter Metalle.** Ein Leitfaden für Hütteningenieure. Von Dr. Erich Schmidt. Mit 42 Abbildungen. Druck und Verlag von W. Knapp, Halle 1900. Preis 4 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 468.)

Eine Methode zur experimentellen Untersuchung an Induktionsmotoren. Von A. Heyland. Zweiter Band, zweites Heft der Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Voit. S. 39—76. Verlag von F. Enke, Stuttgart. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 276.)

Eine Methode zur vergleichsweisen Bestimmung der Lichtfärbungen von Kohlenwasserstoffflammen und elektrischen Glühlampen. Von Dr. R. Heise. Nr. 31 der Mittheilungen aus dem Laboratorium des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Band 17. Heft 1. Verlag von J. Springer, Berlin 1900. S. 207—214. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 348.)

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 115: **Versuch über die Hygrometrie.** 1. Heft. Von Horace Benedicte de Saussure, Neuchatel 1783. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1900. Preis 2,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 492.)

Betrachtungen über die Zukunft des mechanischen Zuges für den Transport auf Landstrassen, hauptsächlich über seine Verwendbarkeit im Kriege. Von Otfried Layritz, Oberstleutnant z. D. Verlag von S. Mittler & Sohn, Berlin 1900. Preis 1,75 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 500.)

2. Theoretische und technische Chemie.

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Von Dr. Walther Nernst, o. ö. Prof. und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Göttingen. 3. Auflage mit 36 Abb. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1900. 710 Seiten. (Besprochen S. 9.)

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 110: **Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten gasförmigen oder gelösten Zustand.** Von J. H. van't Hoff. Uebersetzt und herausgegeben von G. Bredig. 105 Seiten mit 7 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1900. Preis geb. 1,60 Mk. (Besprochen S. 6 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 308.)

Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Mit Rechenbeispielen. Für Studirende und Chemiker. Von Dr. Joachim Biehringer, a. o. Prof. an der Herzogl. Techn. Hochschule zu Braunschweig. XVIII + 498 Seiten mit 18 Abbildungen und einer Tafel. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. (Besprochen S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 555.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studirende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von A. F. Hollemann. In Gemeinschaft mit dem Verfasser bearbeitet und herausgegeben von Dr. W. Manchot. Mit 84 Abbildungen, 2 Tafeln und 440 Seiten. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1900. (Besprochen S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 84.)

The Theorie of Electrolytic Dissociation and some of its applications. Von Harry C. Jones. Verlag von The Macmillan Co., New York und London 1900. 289 Seiten. Preis 7 Mk. (Besprochen S. 7 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 161.)

Leitfaden der organischen Chemie für Hochschüler und den Selbstunterricht. Von Dr. Max Schneider. 2 Theile. II. Theil: Ringverbindungen. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 124.)

Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Von K. Arndt. Verlag von Mayer & Müller, Berlin 1900. 29 Seiten. Preis 0,80 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 6. 507.)

Gasanalytische Methoden. Von Dr. Walther Hempel, Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden. Mit 127 Abbildungen. III. Auflage. Druck und Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 6. 515.)

Leitfaden für Eisenhüttenchemiker. Von Th. Beckert, Hütteningenieur und Direktor der kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von J. Springer, Berlin. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 6. 524.)

Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage. Von

Prof. Dr. R. Abegg und Dr. W. Herz. Verlag von Vandenhoek & Ruprecht, Göttingen 1900. 114 Seiten. (Besprochen S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 162.)

Lehrbuch der praktischen Photographie. Von Dr. Adolf Miethe, Professor an der kgl. Technischen Hochschule Berlin. 2. Auflage, 1. Lieferung. Verlag von W. Knapp, Halle 1901. Erscheint in 9—10 Heften à 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 436.)

Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Von Dr. H. Wichelhaus, Prof. und Direktor des Technologischen Instituts der Universität Berlin. 2. Auflage. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 435.)

Die Guttapercha. Von Dr. Eugen Obach, Mitglied des chemischen Instituts der Siemens'schen Gesellschaft und des Elektrotechn. Vereins London, sowie mehrerer anderer gelehrter Gesellschaften. Verlag von Steinkopff & Springer. Preis brosch. 6 Mk., Leinenband 7,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 435.)

Untersuchungen über Blutgerinnung. Beiträge zur Chemie und Morphologie der Koagulation des Blutes. Von Dr. Ernst Schwalbe. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. (Besprochen Zeitschr. f. El. 7. 500.)

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von Prof. Dr. Max Le Blanc. 2. Auflage. Verlag von O. Leiner, Leipzig 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 492.)

Michael Faraday's Leben und Wirken. Von Silvanus P. Thompson, D. Sc. F. R. S. Principal of and Professor of Physics in the City and Guilds of London, Technical College, Finsbury. Autorisirte Uebersetzung von Agathe Schütte und Dr. Heinrich Danneel. Mit einem Portrait und 22 Abbildungen. Verlag von W. Knapp, Halle 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 427.)

Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwerthung bei den neueren Theorien der galvanischen Elemente und Akkumulatoren. Nach einem Vortrage von Dr. W. Bermbach. 42 Seiten mit 6 Abbildungen. Verlag von O. Wigand, Leipzig 1900. (Besprochen S. 6 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 272.)

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 118: **Galvanismus und Entdeckung des Säulenapparates 1798—1800.** Von Alessandro Volta. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1900. 100 Seiten mit einer Tafel. Ueber die beim Kontakt ungleicher Leiter erregte Elektricität, drei Briefe an Prof. Gren in Halle, und Ueber die bei blosser Berührung leitender Substanzen verschiedener Art erregte Elektricität, Brief an Sir Joseph Banks. (Besprochen S. 7 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 572.)

La Théorie des Ions et l'Électrolyse. Von A. Hollard. Verlag von G. Carré & C. Naud, Paris 1900. 163 Seiten mit vielen Tabellen. (Besprochen S. 6 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 571.)

Analyses électrolytiques. Von Ad. Minet. Verlag von Masson & Cie., Paris. 174 Seiten. Preis 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 6. 514.)

Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900. Von Professor Dr. W. Borchers. 107 Seiten mit 45 Textfiguren und einer Tafel. Verlag von W. Knapp, Halle 1901. Vermehrte und verbesserte Auflage der in Zeitschr. f. Elektroch. 7, S. 37, 45, 69, 77, 85, 93, 101, 125, 149, 189, 229 erschienenen Abhandlung. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 556.)

Der elektrische Ofen. Nachträge von Henri Moissan, Professor an der École supérieure de Pharmacie, Paris, Mitglied der Académie des Sciences etc. Autorisirte deutsche Uebersetzung von Dr. Th. Zettel. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 1900. Preis brosch. 2 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 428.)

Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege. Von Dr. Franz Peters. Hartleben's Verlag Wien, Pest und Leipzig 1900. 1. Band: Halb- und Leichtmetalle, mit 72 Abbildungen. 2. Band: Kupfer, mit 119 Abbildungen. 3. Band: Edelmetalle, mit 59 Abbildungen.

4. Band: Zink, Blei, Nickel und Cobalt, mit 33 Abbildungen. Preis pro Band 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 426.)

Elektroplattirung, Galvanoplastik, Metallpolirung. 4. Auflage. Neu bearbeitet von W. Panhauser sen. und Dr. W. Panhauser jun. Verlag von Spielhagen & Schurich, Wien 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 435.)

Les Rivières de la Norvège. Par G. Saetzen, Directeur en chef de l'administr. des canaux du royaume de Norvège. Druck von Marius Stamnes, Christiania 1900. Preis 1 Krone. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 436.)

Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Von Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin. Verlag von C. Marhold, Halle 1900. 30 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 468.)

4. Verkehr, Recht- und Patentschutz.

Deutsche Chemische Gesellschaft: **Einweihung des Hofmann-Hauses** am 20. Oktober 1900. Festbericht, erstattet von A. Pinner. 170 Seiten mit 2 Tafeln und Abbildungen. Eigenthum der Gesellschaft. Verlag von R. Friedländer & Sohn., (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 532.)

Lehrbuch der Kaufmännischen Propaganda, im Besonderen der Anzeige- und Reklamekunst, praktischer Rathgeber für Kaufleute, Zeitungsverleger, Annoncen-Acquisiteure u. s. w. Von T. Keller, Redakteur der Essener Volkszeitung und des gemeinnützlichen Rathgebers. Verlag der Handelsakademie Leipzig 1900. Preis 2,75 Mk.

Zum Thema des Rechtsschutzes der elektrischen Stromkreise und Betriebsstellen. Mit Gesetzesentwurf von Dr. W. Reuling, kaiserl. Justizrath. Polytechn. Buchhandlung Seydel, Berlin 1900. Preis 1 Mk.

Patentschutz im In- und Auslande. Nachsuchung, Aufrechterhaltung und Verwerthung von Erfindungs-Patenten für den praktischen Gebrauch. Erläutert von L. Glaser, Regierungsbaumeister, Patentanwalt, in Firma F. C. Glaser. I. Theil: Europa. Verlag von G. Siemens, Berlin 1899.

Die Acetylen- und Calciumcarbid-Industrie vom patentrechtlichen Standpunkte. Von Dr. phil. Julius Ephraim. Verlag von C. Marhold, Halle 1900. Preis 1 Mk.

Das Reichsgesetz, betreffend die Patentanwälte, vom 21. Mai 1900. Von Dr. jur. F. Damme. Verlag von O. Liebmann, Berlin 1900. Preis 3,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 500.)

5. Regelmässig erscheinende Werke.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigen Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Bekurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre und Fr. von Kügelgen-Aachen, J. M. Eder, E. Valenta und P. Friedländer-Wien, C. Häussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märcker, W. Naumann und L. Bühring-Halle a. S., Richard Meyer-Braunschweig, W. Muthmann-München, F. Röhmann-Breslau herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. 9. Jahrgang, 1899. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 475.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesammtgebiete der angewandten Elektricitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Kahle, Maser, Orlich und Stade herausgegeben von Karl Strecker. 14. Jahrgang. Das Jahr 1900. Erstes Heft. Verlag von J. Springer, Berlin 1900. — 10. Jahrgang 1896, Heft IV, 13. Jahrgang 1899, Heft I—IV. Unter Mitwirkung von Bauch, Bombe, Borne, Borns, Boy, Breisig, Brix, Orlich, Schüler, Veesenmeyer, Kraatz, Maser, Michalke und Will herausgegeben von Dr. Karl Kahle und Dr. Karl Strecker. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 6. 508; 7. 460, 628.)

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Herausgegeben von Dr. M. Altschul, Dr. Karl Scheel und Prof. Dr. J. H. Vogel. Jahrgang 1899, Band I. Verlag von C. Marhold, Halle 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 428.)

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte. 72. Versammlung zu Aachen vom 16. bis 22. September 1900. Herausgegeben im Auftrage des Vorstandes und der Geschäftsführer von Albert Wangerin. I. Theil. Die allgemeinen Sitzungen und die gemeinsamen Sitzungen der naturwissenschaftlichen und der medizinischen Hauptgruppe. Verlag von F. C. W. Vogel, Leipzig 1901. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 556.)

Berg- und Hüttenmännischer Kalender für das Jahr 1900. 45. Jahrgang. Mit eingedruckten Holzschnitten, einer Steindrucktafel, einer das Bürgerliche Gesetzbuch etc., sowie die Dampfkessel betreffenden Beigabe, einem Eisenbahnkärtchen u. s. w. Druck und Verlag von G. D. Baedeker, Essen.

Berg- und Hüttenmännischer Kalender für das Jahr 1901. 46. Jahrgang. Mit den Beilagen: Bezugsquellen- und Adressen-Verzeichniss; Personalien der technischen Vereine; technische Hochschulen und Bergakademien; gewerbliche Gesetze und Bekanntmachungen; gewerblicher und litterarischer Anzeiger. Druck und Verlag von G. Baedeker, Essen. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 436.)

Statistische Zusammenstellung über die Metalle Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium, Quecksilber. Von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M. Aug. 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 436.)

Chemiker-Kalender für 1900. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner u. s. w. Von Dr. Rudolf Biedermann. 21. Jahrgang. Mit einer Beilage. Verlag von J. Springer, Berlin 1900.

Chemiker-Taschenbuch für 1900 nebst Mitgliederliste und Vereinsmittheilungen. Im Auftrage des Berliner Bezirksvereins Deutscher Chemiker unter Mitwirkung von Dr. H. Alexander, Dr. J. Ephraim, S. Ferensci, Dr. H. Herzfeld und Dr. M. Stange herausgegeben von Dr. F. Peters. Druck von R. F. Funcke, Berlin 1900.

Die für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften.

	Band
Acetylen in Wissenschaft und Industrie	3
American chemical Journal	23 u. 24
American Journal of science	(4) 8—10
Annalen der Chemie (Lieb. Ann.)	310—313
Annalen der Physik (Wied. Ann.)	(4) 1—4
Annales de Chimie et de Physique	(7) 19—21
Archiv für wissenschaftliche Photographie	2
Archives neerlandaise des sciences exactes et naturelles	(2) 3
Atti delle R. Acad. dei Lincei Roma	(5) 9
Beiblätter zu den Annalen der Physik	24
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	59
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	33
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	109
Bulletin de la Société chimique de Paris	(3) 23
Cassier's Magazin	17—19
Centralblatt für Zuckerindustrie	8
Chemical News	81 u. 82
Chemiker-Zeitung	24
Chemische Industrie	23
Chemisches Centralblatt	1900 I u. II
Chimica industriale	2
Comptes rendus de l'Academie des sciences	130 u. 131
Eclairage électrique	22—25

	Band
Electrical Engineer	32
Electrical Review	36 u. 37
Electrical World and Engeneer	36
Electrician (Amerika)	12
Electrician (London)	44 u. 45
Electricien	19 u. 20
Electritschestwo (Russland)	21
Electrochemist and Metallurgist	1
Elektrotechnische Zeitschrift	1900
Elektrotechnischer Anzeiger	18
Engineering	69 u. 70
Engineering and Mining Journal	69 u. 70
Engineering Magazin and intern. Rev.	18 u. 19
Feildens Magazin	2 u. 3
Gazetta chimica italiana	30 I u. II
Genie civile	36 u. 37
Göttinger Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften	1900
Industrie Electrochimique	4
Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	31 u. 32
Journal für praktische Chemie	61 u. 62
Journal Instit. Electr. Engeneer	29
Journal of physical Chemistry	4
Journal of the american Chemical Society	22
Journal of the Chemical Society	77
Journal of the Franklin Institut	149 u. 150
Journal of the Society of Chemical Industrie	19
Liebig's Annalen, siehe Annalen der Chemie.	
Mois scientifique et industriel	2
Moniteur scientifique	(4) 14 I u. II
Naturwissenschaftliche Rundschau	15
Nuovo Cimento	(4) 11 u. 12
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	48
Pequena Industria (Valencia)	1
Philosophical Magazine	(5) 49 u. 50
Physical Review	10 u. 11
Physikalische Zeitschrift	1
Proceedings of the Chemical Society (London)	16
Proceedings of the Royal Society	66
Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas	19
Revue général des sciences	3
Revue technique	1900
Sciences abstracts	3
Sitzungsberichte der k. k. preuss. Akademie d. Wissensch. in Berlin	1900
Stahl und Eisen	20
U. S A. Official Gazette Patent Office	94—97
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Berlin	2
Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches	10
Zeitschrift für analytische Chemie	39
„ „ angewandte Chemie	1900
„ „ anorganische Chemie	23—25
„ „ Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	4
„ „ Elektrochemie	6 u. 7
„ „ Instrumentenkunde	20
„ „ physikalische Chemie	32—35
„ „ physikalischen und chemischen Unterricht	13
„ „ physiologische Chemie	29 u. 30

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten, für S. 540—545 auf Bücher- und Zeitschriftenschau ohne besprechenden Text.)

Sach-Register.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.



